BEITRÄGE

ZUR

CHEMIE DES WOLFRAMS UND MOLYBDÄNS

INAUGURAL-DISSERTATION

VON

OSCAR OLSSON

UPPSALA 1914
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

BEITRÄGE

ZUR

CHEMIE DES WOLFRAMS UND MOLYBDÄNS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

MIT GENEHMIGUNG DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN SEKTION DER WEITBERÜHMTEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT ZU UPSALA

ZUR ÖFFENTLICHEN BEURTEILUNG VORGELEGT

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

VON

OSCAR OLSSON

LIC. PHIL., ÖSTG.

DIE VERTEIDIGUNG WIRD AM 30. SEPTEMBER 1914, 10 UHR VORMITTAGS IM HÖRSAALE DES CHEMISCHEN INSTITUTS STATTFINDEN

UPPSALA 1914

ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

INHALT.

Seite

Vorwort 5

Kap. I. Über die Reduktion der Wolframsäure in saurer Lösung

1. Geschichtliches 7
2. Die Löslichkeit der Wolframsäure in Säuren . . 12
3. Einige Reduktionsversuche in salzsaurer Lösung . 16
   - A. Qualitative Versuche 16
   - B. Quantitative Versuche 17

Anhang: Einige Reduktionsversuche in alkalischer Lösung 19

Kap. II. Die tieferen Oxydationsstufen des Wolframs 20

1. Einleitung 20
2. Verbindungen tieferer Oxydationsstufen als W^{III} . 21
3. Verbindungen des 3-wertigen Wolframs 22
   Komplexe Chloride vom Typus $Me^{I}_{3}W_{2}Cl_{9}$ . . 23
   - A. Allgemeiner Teil 23
   - B. Spezieller Teil 28

4. Verbindungen des 4-wertigen Wolframs 40
   - A. Zuvor bekannte Verbindungen 41
   - B. Ein Doppelchlorid des 4-wertigen Wolframs 42
   - C. Komplexe Cyanide vom Typus $Me^{I}_{4}W(CN)_{8}.xaq$ 46
     - a. Allgemeiner Teil 46
     - b. Spezieller Theil 51

5. Verbindungen des 5-wertigen Wolframs 75
   - A. Zuvor bekannte Verbindungen 75
   - B. Komplexe Cyanide 5-wertigen Wolframs . . 77
     - a. Allgemeiner Teil 77
     - b. Spezieller Teil 82

Kap. III. Zur Kenntnis der Molybdäncyanide vom Typus $Me^{I}_{4}Mo(CN)_{8}.xaq$ 96

1. Einleitung 96
2. Über die Reaktion zwischen Permanganat und $K_{4}Mo(CN)_{8}.2aq$ 98
3. Die Einwirkung des Sonnenlichts auf Lösungen 4- und 5-wertiger Molybdäncyanide 101

ABKÜRZUNGEN.

Am. Chem. J.	= American Chemical Journal.
Ann.	= Annalen der Chemie und Pharmacie.
Ann. Chim. Phys.	= Annales de Chimie et de Physique.
Ber.	= Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bull. Soc.	= Bulletin de la Société chimique.
C.	= Chemisches Centralblatt.
C. r.	= Comptes rendus des séances de l'Academie des Sciences.
Diss.	= Dissertation.
Gazz.	= Gazzetta chimica italiana.
J. Am. Chem. Soc.	= Journal of the American Chemical Society.
J. B.	= Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
J. Chem. Soc.	= Journal of the Chemical Society.
J. pr.	= Journal für praktische Chemie.
Öfvers. K. Sv. Vet.-Akad. Handl.	= Öfversikt af Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar.
Pogg. Ann.	= Annalen der Physik und Chemie herausgeben von Poggendorff.
Z. angew. Chem.	= Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. Chem.	= Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. Elektrochem.	= Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. physiol. Chem.	= Zeitschrift für physiologische Chemie.

Vorwort.

Vorliegende Abhandlung enthält die Ergebnisse meiner Untersuchungen über niedere Wolfram- und Molybdänverbindungen. Der Hauptteil behandelt einige Reihen komplexer Wolframverbindungen, die im Kap. II beschrieben sind. Zu deren Darstellung wurde zuerst eine Methode aufgefunden, die Wolframsäure in Salzsäure aufzulösen. Bei der Behandlung dieser Lösungen mit Reduktionsmitteln stellte es sich heraus, dass die Reduktion mit Zinn bis zur 3-wertigen Stufe ging, während nach früheren Angaben die Reduktion mit Zink nur zur 4-wertigen Stufe führen sollte, obwohl sonst im allgemeinen Zink + Salzsäure ein weit kräftigeres Reduktionsmittel als Zinn + Salzsäure ist. Dies veranlasste mich, die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die erhaltenen salzsauren Lösungen beiläufig zu untersuchen, welche Versuche nebst einer Übersicht früherer Arbeiten im Kap. I mitgeteilt sind. — Von niederen Wolframverbindungen wurde unter anderen eine Reihe komplexer Cyanide vom Typus $Me_4W(CN)_8$ erhalten. Die völlige Analogie dieser Verbindungsklasse mit einer Reihe vorher bekannter Molybdäncyanide veranlasste mich auf einige bei diesen Verbindungen gefundene, bisher nicht aufgeklärte Eigentümlichkeiten einzugehen, worüber im Kap. III berichtet wird.

Die experimentellen Arbeiten sind im hiesigen Chemischen Institut ausgeführt worden. Dem Direktor dieses Instituts, Herrn Professor Dr. O. Widman, erlaube ich

mir für das Entgegenkommen, womit alle erforderlichen Materialien während dieser Untersuchung zu meiner Verfügung gestellt worden sind, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Eine besonders liebe Pflicht ist es mir, meinem Lehrer Herrn Professor Dr. D. Strömholm, auf dessen Anregung diese Untersuchung unternommen wurde, für das stetige Interesse, womit er meiner Arbeit gefolgt ist, sowie für die mannigfachen wertvollen Ratschläge, die er mir hat zuteil werden lassen, meinen tiefgefühlten, herzlichen Dank zu bezeugen.

Herrn Lektor E. A. Meyer sowie Herrn A. Werner, welche mich bei den sprachlichen Korrektionen sowie beim Korrekturlesen unterstützt haben, spreche ich meinen aufrichtigsten Dank aus.

Upsala, im August 1914.

Oscar Olsson.

KAP. I.

Über die Reduktion der Wolframsäure in saurer Lösung.

1. Geschichtliches.

Schon seit den ersten Arbeiten über das Wolfram und seine Verbindungen ist bekannt, dass Wolframsäure in Berührung mit Metallen, wie Zink, Zinn u. a., und einer Mineralsäure blau gefärbt wird, was zum analytischen Nachweis kleiner Wolframmengen gedient hat. WÖHLER[1] bediente sich derselben Reaktion, um das Dioxyd WO_2 darzustellen. Eine Mischung von Zn und WO_3 wurde mit verdünnter Salzsäure übergossen, wobei sich die Flüssigkeit blau färbte, "welche Farbe immer tiefer, zuletzt schwarz wird, und dann in violet und kupferrot übergeht". Das erhaltene Produkt war jedoch nie einheitlich, da die Wolframsäure bei dieser Reduktion nur oberflächlich angegriffen wird. MALAGUTI[2] liess Zinn auf Salzsäure, in welcher Wolframsäure aufgeschwemmt war, einwirken und erhielt dabei ein blaues Suboxyd. ANTHON[3] zerlegte Stannowolframat mit konz. Salzsäure, wobei eine schön blaue Lösung nebst einem blauen Oxyd erhalten wurde. RICHE[4] verbesserte die Methode von WÖHLER, WO_2 darzustellen. Eine Lösung von Metawolframat wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Zink reduziert.

---

[1] Pogg. Ann. **2**, 348 (1824).
[2] J. pr. **8**, 181 (1836).
[3] J. pr. **9**, 342 (1836).
[4] Ann. Chim. Phys. [3] **50**, 29 (1857).

Die Farbe geht durch Blau in Braun über, und allmählich scheidet sich ein brauner Niederschlag von WO_2 ab. Pisani[1] versuchte vergebens durch Reduktion von Wolframsäure mit Zn + HCl, Wolfram massanalytisch zu bestimmen, und Zettnow[2] fand, dass eine mit Zink reduzierte Lösung von Wolframsäure in überschüssiger Salzsäure zwar mit Kaliumbichromat oder noch besser mit Kaliumpermanganat titriert werden konnte, aber die Methode scheiterte daran, dass es unmöglich war, die Wolframsäure durch Zink oder einen andern reduzierenden Körper stets auf dieselbe völlig bestimmte Oxydationsstufe zurückzuführen. Mauro und Panebianco[3] untersuchten die reduzierende Einwirkung von Metallen auf Lösungen von Wolframsäure oder Wolframat in Fluorwasserstoffsäure, und erhielten schön violettgefärbte Flüssigkeiten, aus denen durch Ammoniak WO_2 ausgefällt wurde. Wurde Ammoniumwolframat in HF mit Zinn reduziert, so schieden sich allmählich aus der "stark gefärbten Lösung" kleine metallglänzende Kristalle ab, über deren Zusammensetzung und Eigenschaften nichts gesagt wird. Eine quantitative Untersuchung über die Reduktion von Wolframsäure in Salzsäure wurde von v. der Pfordten[4] ausgeführt. 10 ccm einer Natriumwolframatlösung, die etwa 0.1 g WO_3 enthielten, wurden unter Erwärmung mit 70—80 ccm 27 %-iger Salzsäure behandelt und mit Zink reduziert, wobei ihre Farbe in Blau, Schwarz, Schwarzgrün und endlich in dunkel Rotbraun überging, "ein weiterer Farbenwechsel tritt nicht ein". Er benutzte auch andere Reduktionsmittel, wie Kadmium und Zinn, aber sie boten keine Vorteile, da sie "teils zu wenig energisch wirken, teils zu rasch angegriffen werden". Durch Titrieren der mit Zink reduzierten Lösungen mit Permanganat unter Zusatz von Mangansulfat fand er, dass das Endprodukt der Reduktion mit Zink und HCl WO_2 war, und arbeitete so eine Methode zu massanalytischer

[1] C. r. **59**, 301 (1864).
[2] Pogg. Ann. **130**, 23 (1865).
[3] Ber. **15**, 2511 (1882).
[4] Ann. **222**, 137 (1883).

Bestimmung von Wolfram aus. Betreffs der Verwendbarkeit dieser Methode sagt HERTING[1], er habe mit derselben keine befriedigenden Resultate erhalten. Später haben KNECHT und HIBBERT[2] diese Bestimmungsweise ein wenig verändert. Nach Reduktion der Wolframsäure in starker Salzsäure mit Zink titrierten sie mit Eisenalaun unter Verwendung von Rhodankalium als Indikator und fanden auf diese Weise, dass die Reduktion bis zum 4-wertigen Wolfram ging.

Bei einer Untersuchung über die Oxyde des Wolframs fanden ALLEN und GOTTSCHALK[3], dass Wolframsäure in konzentrierter Salzsäure nicht von Alkohol oder Oxalsäure, wohl aber von $SnCl_2$ und HJ reduziert wird. Sowohl mit $SnCl_2$ als mit HJ erhielten sie ein blaues Oxyd von der Zusammensetzung $W_5O_{14} . H_2O$. Sie versuchten auch die Reduktion mit Metallen + HCl zur Darstellung niedriger Oxyde, "but since the final product seems to be metallic tungsten, this reagent did not seem to promise well for the preparation of a pure oxide"[4]. Sie bringen jedoch keine experimentellen Belege für diesen bemerkenswerten Ausspruch bei. — REICHARD[5] reduzierte salzsaure Wolframatlösungen mit Zink, so dass sich Wasserstoff dauernd, aber nur schwach entwickelte. Die Farbe ging durch Hellblau in Tiefblau über, worauf die Reaktion aufhörte. BRUNCK[6] liess hydroschweflige Säure auf eine schwach angesäuerte Wolframatlösung einwirken, wobei die Lösung unter Abscheidung von Schwefel allmählich einen blauen Farbenton annahm. — Endlich gibt MDIVANI[7] an, dass Wolfram bei Behandlung einer Wolframatlösung mit $SnCl_2$ in starker Salzsäure quantitativ als blaues Oxyd abgeschieden wird, und empfiehlt diese Methode zur quantitativen Bestimmung des Wolframs.

* * *

[1] Z. angew. Chem. **14**, 165 (1901).
[2] C. 1911: I, 1323.
[3] Am. Chem. J. **27**, 328 (1902).
[4] Am. Chem. J. **27**, 330.
[5] C. 1903: I, 362.
[6] Ann. **336**, 291 (1904).
[7] Bull. Soc. [4] **9**, 122 (1911).

Nachdem die *elektrolytische Reduktionsmethode* so vorzügliche Dienste bei der Reduktion anderer säurebildender Metalle, wie V, Ti und Mo, geleistet hatte, stand zu erwarten, dass dieselbe auch bei Wolfram mit Erfolg verwendet werden würde. Die ersten Untersuchungen über Elektroreduktion saurer Wolframlösungen rühren von SMITH[1] her. Er elektrolysierte unter Erwärmen bis zum Kochen eine mit Essigsäure angesäuerte Wolframatlösung und erhielt zuerst einen blauen Niederschlag von W_2O_5, der bei weiterer Einwirkung in einen braunen, leicht oxydierbaren Körper überging. FERÉE[2] elektrolysierte eine Lösung von WO_3 in HF an einer Hg-Kathode und will dabei Wolframamalgam erhalten haben, was jedoch durch neuere Untersuchungen verneint wird.[3] ELTZBACHER[4] studierte das Verhalten schwach saurer Wolframatlösungen gegen den elektrischen Strom. Mit HCl oder H_2SO_4 angesäuerte Lösungen wurden blau bis braun; war H_3PO_4 anwesend, so ging die Reduktion nur bis zur Blaufärbung. Metawolframat lieferte braune Lösungen. In Lösungen von Alkalioxalat oder Oxalsäure fand keine merkbare Reduktion statt. — LEISER[5] reduzierte mit H_2SO_4 angesäuerte Wolframatlösungen bei einer Temp. von 60—70° und erhielt dabei blaue Lösungen, die einem Oxyd W_4O_{11} entsprachen. In einem Falle fand er einen Übergang der blauen Farbe in Grün bis Braun, ohne dass dies näher untersucht wurde.

Aus den bisher angeführten Versuchen erhellt, dass schwach angesäuerte Wolframatlösungen zu einer völligen Reduktion der Wolframsäure nicht geeignet sind. In allen diesen Versuchen liegt nämlich Wolfram grösstenteils als Anion vor und wandert bei der Elektrolyse zur Anode, wo also eine Anreicherung von Wolframsäure unter Bildung von Polywolframat stattfindet. Von diesen Erwägungen ausgehend suchten ROSENHEIM und BERNHARDI-GRISSON[6]

[1] Ber. **13**, 753 (1880).
[2] Bull. Soc. [3] **19**, 213 (1898).
[3] BERNHARDI-GRISSON, Diss. Berlin 1910, S. 33.
[4] ELTZBACHER, Diss. Berlin 1899.
[5] Z. Elektrochem. **13**, 690 (1907).
[6] BERNHARDI-GRISSON, Diss. Berlin 1910.

die Wolframsäure als Kation in Lösung zu bekommen, was ihnen auch durch Behandlung von $WO_3 . H_2O$ mit alkoholischer Salzsäure gelang. Bei der Elektroreduktion nahm diese Lösung allmählich eine tiefblaue Farbe an, die dann immer heller wurde, bis sie in reines Grün überging. Eine Wertigkeitsbestimmung mit ammoniakalischer Silberlösung ergab, dass alles Wolfram als W^V vorlag. Bei weiterer Reduktion wurden die Lösungen olivengrün, dann braun und enthielten Wolfram als W^{IV}. Bei Verwendung einer Hg- oder noch besser einer Pb-Kathode ging die Reduktion bis W^{III}, und die Lösungen besassen einen violetten Farbenton. Bei der Elektroreduktion von Wolframhexachlorid in absolutem Alkohol an einer Pt-Kathode erhielten Fischer und Roderburg[1] eine goldgelbe Lösung, aus der eine Verbindung 5-wertigen Wolframs isoliert wurde. Auch Reuthner[2] elektrolysierte eine Lösung von WCl_6 in absolutem Alkohol, dem etwas HCl-Gas zugesetzt war. Bei Verwendung einer Pt-Kathode erhielt er eine blaue Lösung von W^V, an anderen Kathoden ging die Reduktion gewöhnlich bis zur 4-wertigen Stufe, wobei die Lösungen eine grüne Farbe annahmen. Eine weitere Reduktion wurde nicht erzielt. In neuester Zeit haben Rosenheim und Dehn[3] durch Reduktion einer Lösung der 12-Wolfram-Kieselsäure von Marignac in konz. Salzsäure an einer Hg-Kathode eine grüngelbe Lösung 3-wertigen Wolframs erhalten.

* * *

Die früheren Untersuchungen über die Reduktion der Wolframsäure in saurer Lösung schienen also folgende Bedingungen als für eine erfolgreiche Reduktion notwendig zu ergeben. Erstens muss die Wolframsäure schon von Anfang an in der zu reduzierenden Lösung völlig gelöst sein, sonst wird sie nur oberflächlich angegriffen, weil die dabei gebildeten niederen Oxyde ihrer Schwer-

[1] Roderburg, Diss. Aachen 1912.
[2] Reuthner, Diss. München 1913.
[3] Ber. 47, 394 (1914).

löslichkeit wegen einer weiteren Reduktion widerstehen. Zweitens muss die Reduktion in so stark saurer Lösung ausgeführt werden, dass eine Abscheidung schwerlöslicher Hydrolyseprodukte, die wieder die Reaktion hemmen, während des Reduktionsprozesses ausgeschlossen ist.

Endlich scheint es von Vorteil, dass Wolfram in der Lösung als Kation oder wenigstens nicht als allzu stark komplexes Anion vorliegt. — Somit ergab sich die Notwendigkeit, die Löslichkeit der Wolframsäure in Säuren etwas näher zu untersuchen.

2. Die Löslichkeit der Wolframsäure in Säuren.

A. Allgemeines.

Über die Löslichkeit der Wolframsäure in Säuren finden sich in der älteren Literatur nur einige allgemeine Angaben. Seit den Arbeiten von Marignac[1] über Wolframoxyfluoride ist bekannt, dass sich Wolframsäure in Fluorwasserstoffsäure ziemlich reichlich löst. In anderen *anorganischen* Säuren soll sie schwerlöslich bis unlöslich sein, soweit diese nicht mit der Wolframsäure komplexe Anionen bilden können (H_3PO_4 und H_3AsO_4). In mehreren *organischen* Säuren, vor allem in Oxy-Säuren, ist die Wolframsäure ziemlich löslich, was wohl auch auf Komplexbildung zurückzuführen ist.

In der letzten Zeit ist die Löslichkeit der Wolframsäure in Halogenwasserstoffsäuren von Rosenheim und Bernhardi-Grisson[2] näher untersucht worden. Für die Löslichkeit der Wolframsäure ($WO_3 . H_2O$) in 40 %-iger Fluorwasserstoffsäure fanden sie folgende Werte:

Bei 25°: 100 g HF lösen 81.05 g $WO_3 . H_2O$.
» 50°: 100 » » » 115.9 » »

Aus ihren Versuchen über die Löslichkeit von $WO_3 . H_2O$ in Salzsäure geht hervor, dass 4 %-ige Salzsäure

[1] Ann. Chim. Phys. [3] 69, 63 (1863).
[2] Bernhardi-Grisson, Diss. Berlin 1910, S. 10.

(sp. Gew. 1.02) keine merkbare Menge von $WO_3 . H_2O$, selbst nicht beim Kochen löst. Etwas besser löst sich Wolframsäure in *konz.* Salzsäure (sp. Gew. 1.19), wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

Bei 50°: 100 g HCl lösen 0.36 g $WO_3 . H_2O$.
» 80°: 100 » » » 0.73 » »

In *Brom-* und *Jodwasserstoffsäure* erwies sich die Wolframsäure völlig unlöslich. — Dagegen löst sich $WO_3 . H_2O$ sehr gut in mit HCl-Gas gesättigtem absol. Alkohol, wie aus folgenden Werten erhellt:

Bei 25°: 100 g alkoholische Salzsäure lösen 6.1 g $WO_3 . H_2O$.
» 78°: 100 » » » 10.8 » »

B. Darstellung einer salzsauren Wolframsäurelösung.

Es dürfte an dieser Stelle zweckmässig sein, eine Übersicht der verschiedenen Wolframsäurehydrate zu geben. Unter dem Namen *"Wolframsäure"* bezeichnet man in der Literatur sowohl das Wolframtrioxyd WO_3, als seine beiden Hydrate. Das *Wolframtrioxyd* wird durch Erhitzung seiner Hydrate als ein gelbes Pulver erhalten. *Wolframsäuremonohydrat* ($WO_3 . H_2O$) wird durch Behandlung einer konz. Wolframatlösung mit einer konz. Säure in der Hitze dargestellt. Es ist ein gelbes Pulver, das nach Obigem in Salzsäure etwas löslich ist. Nach seiner Darstellung ist es *in Berührung mit konz. Säuren stabil.* — *Wolframsäuredihydrat* ($WO_3 . 2H_2O$) wird durch vorsichtiges Versetzen einer Wolframatlösung mit einer verdünnten Säure in der Kälte als ein weisser, käsiger Niederschlag erhalten. Bei Behandlung mit einer konz. Säure in der Hitze wird er allmählich in gelbes Hydrat ($WO_3 . H_2O$) umgewandelt.

* *
*

Wird Kaliumwolframatlösung zu konz. Salzsäure gegeben, so wird zuerst ein weisses Wolframsäurehydrat ausgefällt, das sich jedoch, weil es mit konz. Salzsäure nicht stabil ist, allmählich in das mit konz. HCl stabile gelbe Hydrat $WO_3 . H_2O$ umwandelt. Da im allgemeinen der instabilen Form auch eine grössere Löslichkeit zukommt, war es zu erwarten, dass sich weisses Wolframsäurehydrat leichter als gelbes in Salzsäure lösen würde. Dies konnte auch durch direkte Versuche nachgewiesen werden. Wurde nämlich konz. Salzsäure unter starker Kühlung *tropfenweise* mit Kaliumwolframatlösung versetzt, so schied sich weisses Wolframsäurehydrat aus, das sich jedoch beim Umrühren reichlich in überschüssiger Salzsäure löste. Beim Verdünnen mit Wasser wurde das weisse Hydrat wieder ausgefällt. Wurde dagegen konz. Salzsäure mit etwas mehr Wolframatlösung *auf einmal* versetzt, so löste sich das weisse Hydrat nur teilweise, während ein anderer Teil immer in schwerlösliches gelbes Hydrat überging. Diese Versuche zeigten auch, dass es möglich war, weisses Wolframsäurehydrat in konz. Salzsäure zu lösen, ehe eine Umwandlung desselben in gelbes Hydrat stattfindet, wenn nur die Lösungszeit hinreichend kurz gestaltet wird. — Von diesen Vorversuchen ausgehend, habe ich folgende Methode zur Darstellung einer salzsauren Wolframsäurelösung ausgearbeitet.

Eine konz. Lösung von 7.5 g Kaliumkarbonat wird unter Erwärmen allmählich mit 10 g $WO_3 . H_2O$ versetzt. Die erhaltene Wolframatlösung wird auf 17—18 ccm gebracht und in konz. Salzsäure, wie folgt, gelöst. 250 ccm konz. Salzsäure (sp. Gew. 1.19) werden am besten in einem Erlenmeyerkolben bis zum Kochen erhitzt und mit der Wolframatlösung in drei immer kleineren Portionen unter kräftigem Schütteln versetzt, so dass vor jedem neuen Zusatz alle Wolframsäure in Lösung gegangen und die Flüssigkeit wieder klar geworden ist. Es ist zweckmässig, diesen Lösungsprozess so kurz wie möglich zu gestalten, jedenfalls soll er nicht länger als 3 Minuten dauern, denn erhitzt man länger, so wird die Lösung

allmählich unter Abscheidung von gelbem $WO_3 . H_2O$ zersetzt. Sobald sich die Flüssigkeit nach dem Zusetzen der ganzen Wolframatlösung völlig geklärt hat, wird sie schnell auf 0° abgekühlt, der Kolben mit einem gut verschliessenden Kork versehen und dann etwa 12 Stunden stehen gelassen. Dabei scheidet sich stets etwas Chlorkalium, aber bei richtigem Arbeiten keine Spur gelbes $WO_3 . H_2O$ ab, während die obenstehende Flüssigkeit ganz wasserklar bleibt. Diese wird nun durch ein rasch filtrierendes Asbestfilter gegossen, und man hat so eine völlig klare 3 bis 4 %-ige Lösung von Wolframsäure in konz. Salzsäure.

Vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt, sind diese Lösungen längere Zeit haltbar. So wurde ein mit eingeschliffenem Stöpsel versehener Kolben mit der Lösung voll gegossen und stehen gelassen. Nach zwei Wochen war keine Spur von Wolframsäure abgeschieden worden. Werden die Lösungen an der Luft stehen gelassen, so werden sie dagegen allmählich zersetzt. So hatte eine in einem offenen Kolben aufbewahrte Lösung schon nach zwei Tagen eine reichliche Menge von gelbem $WO_3 . H_2O$ abgesetzt, und nach vier Wochen konnte Wolfram nicht mehr in der Lösuug nachgewiesen werden. Die erhaltene Lösung kann mit konz. Salzsäure (sp. Gew. 1.19) beliebig verdünnt werden, ohne sich zu zersetzen. Bei Zusatz von Wasser wird fast alles Wolfram als ein weisser, käsiger Niederschlag ausgefällt. Wird nun in der Kälte HCl-Gas eingeleitet, so löst sich der Niederschlag wieder völlig auf. Nach diesen Versuchen kann Wolfram nicht als Metawolframat in der Lösung vorhanden sein, denn sowohl die Metawolframsäure, als ihre Salze geben mit Wasser sowie mit verdünnten Säuren beständige Lösungen. — Im Ultramikroskop waren nur einige grosse, schwach leuchtende Partikeln sichtbar, die wahrscheinlich vom Asbestfilter herrührten, aber es konnte kein Lichtkegel wahrgenommen werden. Eine kolloide Natur der Lösung ist wohl hiernach kaum wahrscheinlich.

3. Einige Reduktionsversuche in salzsaurer Lösung.

Um eine Übersicht über das Verhalten der dargestellten salzsauren Wolframsäurelösung gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln zu bekommen, wurde zuerst eine Reihe *qualitativer* Versuche ausgeführt. Eine *quantitative* Verfolgung der Reduktion wurde nur bei einigen Metallen (Cd, Zn und Sn) vorgenommen, um einen Vergleich mit älteren Angaben[1] zu erhalten und gleichzeitig die Verwendbarkeit dieser Reduktionsmittel zur Reindarstellung niederer Wolframverbindungen zu ermitteln.

A. Qualitative Versuche.

Kadmium, Zink und *Magnesium* erzeugen, wenn man die Reduktion unter ähnlichen Bedingungen anfangs bei Zimmertemperatur und zuletzt, wenn nötig, unter Erwärmen auf dem Wasserbade fortgehen lässt, zuerst eine blaue Farbe, die immer tiefer wird, bis sie plötzlich in Rotviolett und dann allmählich in Rot, Gelbrot bis Gelbgrün übergeht; ein weiterer Farbenwechsel wurde nicht wahrgenommen, und aus den Lösungen wurden im allgemeinen während der Reduktion keine Hydrolyseprodukte abgeschieden. — *Aluminium* gibt auch eine blaue Lösung, die sich später in Violettrot, Rot und Rotbraun verwandelt. — *Eisen* bewirkt eine blaue Farbe, die zuletzt einen Stich ins Rotviolette bekommt. — Wasserfreies *Zinnchlorür* erzeugt sofort eine schöne blaue Farbe, die immer tiefer wird, ohne eine weitere Veränderung zu erleiden. — *Jodkalium* gibt sofort eine gelbe Lösung, die dann allmählich dunkel rotbraun wird und beim Verdünnen mit Wasser ein blaues bis grünblaues Oxyd liefert, das schnell wieder oxydiert wird. — *Natriumhypophosphit* erteilt der Flüssigkeit eine blaue Farbe, und beim Kochen wird ein blaues Oxyd abgeschieden. — *Natriumphosphit, Hydroxylamin, Hydrazin* und SO_2 bewirken selbst in der Hitze keine Farbenveränderung — *Schwefelwasserstoff* gibt eine blaue

[1] VON DER PFORDTEN, Ann. 222, 137 (1883).

Lösung, aus der allmählich blaue Hydrolyseprodukte ausgefällt werden. Zu Beginn der Reaktion wurde ein brauner Niederschlag abgeschieden, der wahrscheinlich ein Wolframsulfid war. — *Hydroschweflige Säure* erteilt unter lebhafter Entwicklung von SO_2 der Flüssigkeit einen blauen Farbenton, und allmählich wird eine grüne Fällung abgeschieden.

B. Quantitative Versuche.

Diese wurden in kleinen mit Bunsenventilen versehenen Kolben unter Luftabschluss, wie folgt, ausgeführt. Von der salzsauren Wolframsäurelösung, deren Gehalt an Wolfram gewichtsanalytisch bestimmt war, wurden aus einer Bürette ca. 20 ccm abgemessen und mit dem betreffenden Reduktionsmittel versetzt. In besonderen Versuchen wurden die zur Reduktion verwendeten Metalle (Zn und Cd) sowie die Wolframsäurelösung auf etwaigen Gehalt reduzierender Substanzen untersucht. Nachdem die Reduktion beendigt war, wurde die Lösung so schnell wie möglich in überschüssige Permanganatlösung, die mit ausgekochtem Wasser auf 700—900 ccm verdünnt und mit 25 ccm Manganlösung[1] versetzt worden war, gespült und sofort mit einer Ferroammoniumsulfatlösung bis zum Verschwinden der Permanganatfarbe titriert. — Nach früheren Untersuchungen bei Molybdän, Uran und Wolfram muss diese Titration wenn auch nicht ganz richtige, doch ziemlich zuverlässige Werte geben. — Bei Zinn musste ein anderer Weg zur Bestimmung der Reduktionsstufe eingeschlagen werden.

a. Kadmium.

1 ccm salzsaure Wolframsäurelösung enthält 0.02419 g W.
1 » $KMnO_4$ entspricht 0.0017066 g O.

[1] Diese Manganlösung enthielt auf 500 ccm 120 g kristallisiertes $MnSO_4$, 65 ccm konz. H_2SO_4 und 75 ccm konz. H_3PO_4.

20.07 ccm reduzierte Wolframsäurelösung verbrauchten 33.74 ccm $KMnO_4$.

Hieraus berechnet sich für n in WO_n[1]: n=1.64. Die Reduktion führte also zu einer Oxydationsstufe, die dem Oxyd $W_2O_{3.28}$ entspricht.

b. Zink.

1 ccm salzsaure Wolframsäurelösung entspricht 0.02419 g W.
1 ccm $KMnO_4$-Lösung entspricht 0.0017066 g O.

1) 20.05 ccm reduzierte Wolframsäurelösung verbrauchten 32.57 ccm $KMnO_4$.
2) 20.20 ccm reduzierte Wolframsäurelösung verbrauchten 32.31 ccm $KMnO_4$.
3) 19.86 ccm reduzierte Wolframsäurelösung verbrauchten 31.51 ccm $KMnO_4$.

Hieraus berechnet sich für n in WO_n: $n_1=1.68$, $n_2=1.70$, $n_3=1.71$, welche n-Werte also den Oxyden $W_2O_{3.36}$, $W_2O_{3.40}$ bezw. $W_2O_{3.42}$ entsprechen. Die Reduktion führt demnach hier weiter als mit der von v. DER PFORDTEN angegebenen Methode.

c. Zinn.

Wird eine salzsaure Lösung mit Zinn *bei Zimmertemperatur* reduziert, so nimmt sie zuerst eine schöne blaue Farbe an, die immer tiefer wird, bis sie plötzlich in Rotviolett übergeht. Wird diese rotviolette Lösung mit HCl-Gas gesättigt, so erhält man eine grüne Substanz, die, wie unten (S. 45) dargelegt werden wird, ein Derivat 4-wertigen Wolframs ist. Lässt man die Reduktion bei Zimmertemperatur noch weiter gehen, so erhält man rote Lösungen. Mit HCl-Gas gesättigt liefern diese grüne, unter dem Mikroskop nicht homogene Substanzen, die bei Wertigkeitsbestimmung sich als Mischungen aus 3- und 4-wertigen Verbindungen erwiesen.

Reduziert man *bei einer Temperatur von 40°—50°*, so geht die Farbe durch Blau, Violett und Blutrot in

[1] Betreffs dieser Berechnung siehe S. 29.

Rotbraun, Gelbrot und tief Gelbgrün über, und aus der stark gekühlten Flüssigkeit werden mit HCl-Gas gelbgrüne Kristalle erhalten, welche Derivate des 3-wertigen Wolframs sind (siehe weiter S. 34). — Wie aus diesen Versuchen erhellt, führt also die Reduktion mit Zinn bis zum 3-wertigen Wolfram, während die Reduktion mit Zink oder Kadmium ein Gemisch aus W^{III} und W^{IV} gibt.

Zur Darstellung niederer Wolframverbindungen bietet Zinn als Reduktionsmittel einen grossen Vorteil gegenüber anderen Metallen dar. Nach den Untersuchungen von Engel[1] nimmt nämlich die Löslichkeit des bei der Reduktion gebildeten Zinnchlorürs in nicht allzu verdünnten salzsauren Lösungen mit der HCl-Konzentration unter Bildung von komplexen Zinn-Chlorwasserstoffsäuren stark zu, so dass man bei der Einleitung von HCl-Gas ein Ausfällen von Zinnchlorür, was die Isolierung der gebildeten Reduktionsprodukte erschweren würde, nicht zu befürchten hat.

Anhang:

Einige Reduktionsversuche in alkalischer Lösung.

Nachdem gefunden war, dass Wolfram in seinen niederen Wertigkeitsstufen (als W^{IV} und W^{V}) sehr komplexe Cyanide bildet, wurde versucht, die Wolframsäure in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Cyankalium zu reduzieren, um auf diese Weise eine bequeme Methode zur Darstellung dieser komplexen Wolframcyanide zu erhalten. Als Reduktionsmittel wurden Natriumamalgam, Hydroxylamin und Hydrazin verwendet, und der Gehalt an Alkali sowie an Cyankalium wurde innerhalb weiter Grenzen variiert. In keinem Falle wurde jedoch eine Reduktion der Lösung wahrgenommen; beim Ansäuern mit Schwefelsäure wurde immer ein weisses Wolframsäurehydrat abgeschieden.

[1] Bull. Soc. [2] 50, 96 (1888).

KAP. II.

Die tieferen Oxydationsstufen des Wolframs.

1. Einleitung.

Die weitgehende Übereinstimmung zwischen den Elementen Wolfram und Molybdän in ihren höchsten Verbindungsformen lässt voraussehen, dass Wolfram auch in seinen niedrigeren Wertigkeitsstufen sich dem Molybdän sehr nahe anschliessen wird. Mit Ausnahme einiger Oxyde und eines Bisulfids waren von niederen Wolframverbindungen[1] bis in die letzte Zeit hauptsächlich nur einige einfache Halogenverbindungen und zwar von Chloriden: WCl_5, WCl_4 und WCl_2, von Bromiden: WBr_5 und WBr_2 und von Jodiden: WJ_4 und WJ_2 dargestellt und untersucht worden. Über die Zusammensetzung dieser Verbindungen herrschte anfangs grosse Unklarheit, was vorzugsweise den mangelhaften Analysen zuzuschreiben war, bis durch die Arbeiten von Blomstrand[2], Roscoe[3] und Defacqz[4] die oben erwähnten Formeln festgestellt wurden. Bezüglich der Geschichte dieser Verbindungen verweise ich auf die Arbeiten der genannten Forscher. Alle diese Halogenverbindungen sind auf *trockenem Wege* entweder durch Einwirkung von Halogen auf metallisches Wolfram (WBr_5 und WJ_2) oder durch Erhitzung höherer Verbindungen in einer Atmosphäre reduzierender Gase (WCl_5,

[1] Im folgenden wird von einigen Verbindungen unbestimmter Wertigkeitsstufe, wie Nitriden, Karbiden, Boriden und Phosphiden, abgesehen.
[2] J. pr. **82**, 408 (1861); **89**, 230 (1863).
[3] Ann. **162**, 349 (1872).
[4] C. r. **126**, 962 (1898); **127**, 510 (1898); **128**, 1232 (1899).

WCl_4, WCl_2 und WBr_2) erhalten worden. Von Wasser oder verdünnten Säuren werden diese Halogenide unter Abscheidung brauner bis blauer Hydrolyseprodukte zersetzt, und es gelang nicht, aus ihnen andere Wolframverbindungen niedrigerer Wertigkeitsstufen zu erhalten.

Auch die Versuche, niedere Wolframverbindungen auf *nassem Wege* durch Reduktion von Wolframsäure oder Wolframhexachlorid in saurer Lösung darzustellen, hatten bis in die letzte Zeit nur zur Darstellung einiger Oxyde sowie zweier in Wasser unlöslicher anorganisch-organischer Verbindungen [$WCl_2(OC_2H_5)_3$ und $W_2Cl_4O_3 . 5C_2H_5OH$] geführt, welche letzteren Derivate 5-wertigen Wolframs sein sollen. Verbindungen *3-wertigen* Wolframs waren überhaupt nicht erhalten worden, was überraschend war, da von Molybdän mehrere ziemlich beständige Sesquiverbindungen bekannt sind.

2. Verbindungen tieferer Oxydationsstufen als W^{III}.

Hierzu gehören nur drei auf trockenem Wege erhaltene Halogenverbindungen vom Typus WX_2, nebst einigen Oxyden, deren Einheitlichkeit wohl kaum festgestellt ist.

WCl_2.

Wurde zuerst von Roscoe[1] durch Erhitzen des Hexachlorids, WCl_6, in einer Wasserstoffatmosphäre bei nicht allzu hoher Temperatur als hellgraue Krusten erhalten, die von Wasser grösstenteils in ein braunes Oxyd und Salzsäure zerlegt wurden.

WBr_2.

Bildet sich nach Roscoe[2] bei der Reduktion von WBr_5 mit Wasserstoff in einem $ZnCl_2$-Bade als blauschwarzer,

[1] Ann. **162**, 359 (1872).
[2] Ann. **162**, 364 (1872).

nicht flüchtiger Rückstand. Verhält sich gegen Wasser wie WCl_2.

WJ_2.

Zuerst von Riche[1] erhalten, wird diese Verbindung nach Defacqz[2] am besten durch Behandlung des Hexachlorids mit HJ-Gas bei 400° in einer CO_2-Atmosphäre dargestellt. Braunes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, beim Kochen aber von demselben langsam zersetzt wird.

Oxyde.

Durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf metallisches Wolfram bekam Desi[3] bei 200° ein blaues Oxyd WO oder $W_2O . WO_2$ und bei der Siedetemperatur der Schwefelsäure ein grünblaues Oxyd von der Zusammensetzung W_4O_3. Diese können wohl kaum als chemische Individuen betrachtet werden.

---

3. Verbindungen des dreiwertigen Wolframs.

Mit Ausnahme des von Desi[4] durch Erhitzen von metallischem Wolfram mit konz. H_2SO_4 auf 150° dargestellten blauen Oxyds W_2O_3, dessen Existenz als chemische Verbindung wohl zweifelhaft ist, waren bisher keine Vertreter dieser Wertigkeitsstufe bei Wolfram bekannt. Doch war es Rosenheim und Bernhardi-Grisson[5] durch Elektroreduktion einer alkoholisch salzsauren Wolframsäurelösung gelungen, Wolfram bis zur 3-wertigen Stufe zu reduzieren, aber ihre Versuche, aus diesen Lösungen dreiwertige Verbindungen zu isolieren, waren

---

[1] Ann. Chim. Phys. [3] **50**, 24 (1857).
[2] C. r. **126**, 962 (1898).
[3] J. Am. Chem. Soc. **19**, 213 (1897).
[4] J. Am. Chem. Soc. **19**, 220 (1897). — Beim Erhitzen auf eine noch höhere Temp. (170—180°) erhielt er eine blaue Substanz von der Zusammensetzung W_5O_9 oder $2 W_2O_3 . WO_3$.
[5] Bernhardi-Grisson, Diss. Berlin 1910, S. 31.

erfolglos. Die erhaltenen W^{III}-Lösungen besassen einen schön violettroten Farbenton, etwa wie Permanganat, waren ziemlich beständig, konnten z. B. vorsichtig mit Wasser verdünnt werden und gingen erst nach Tagen durch Oxydation in die beständigere vierwertige Form über.

Von mir ist eine Reihe stark komplexer, wohlkristallisierender Doppelchloride vom Typus $Me_3W_2Cl_9$ dargestellt und untersucht worden.

Komplexe Chloride vom Typus $Me^{I}_3W_2Cl_9$.

A. Allgemeiner Teil.

Von diesen Wolframchloriden sind bisher nur einige Alkaliverbindungen untersucht worden, die alle nach folgenden Methoden dargestellt sind.

I. Durch Reduktion einer Lösung von Alkaliwolframat in konzentrierter Salzsäure mit Zinn unter bestimmten Bedingungen: $K_3W_2Cl_9$ und $(NH_4)_3W_2Cl_9$.

II. Durch Umsetzung der Kaliumverbindung $K_3W_2Cl_9$ mit Chloriden anderer Alkalimetalle: $Rb_3W_2Cl_9$, $Cs_3W_2Cl_9$ und $Tl_3W_2Cl_9$.

III. Durch Behandlung des Thalliumsalzes mit einer zur völligen Umsetzung nicht hinreichenden Menge von HJ erhält man eine Lösung der entsprechenden Wolframichlorwasserstoffsäure. Es gelang bisher nicht, aus dieser Lösung die feste Säure zu isolieren.

Diese Verbindungen zeigen in ihren Eigenschaften eine grosse Übereinstimmung. Sie kristallisieren alle ohne Kristallwasser in kleinen hexagonalen Tafeln. Die Kalium- und Ammoniumverbindungen sind grün, die Rubidium- und Cäsiumverbindungen, die sich ihrer Schwerlöslichkeit wegen sehr feinkristallinisch abscheiden, haben einen helleren grüngelben Farbenton, während die Thalliumverbindung endlich braungelb ist. Im durchfallenden Licht unter dem Mikroskope zeigen alle eine grüngelbe Farbe. — In einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt sind

diese Verbindungen längere Zeit beständig, auch in trokkener Luft verändern sie sich lange nicht und können, ohne eine Zersetzung zu erleiden, bei 100° getrocknet werden. In feuchter Luft werden sie dagegen unter Bildung brauner bis blauer Zersetzungsprodukte langsam oxydiert.

* * *

In Wasser sind diese Wolframchloride mehr oder weniger löslich. Die konzentrierten Lösungen sind grün, werden aber beim Verdünnen grüngelb. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Atomgewicht des eingehenden Alkalimetalls stark ab. So sind die Kalium- und Ammoniumverbindungen ziemlich leichtlöslich — 1 g $K_3W_2Cl_9$ z. B. löst sich in 6 bis 7 ccm Wasser — die Rubidiumverbindung ist bedeutend schwerlöslicher, während die Cäsiumverbindung bei Zimmertemperatur kaum und die Thalliumverbindung nicht merkbar löslich sind. In *kalter Salzsäure* nimmt die Löslichkeit mit steigender HCl-Konzentration ab, und die mehr leichtlöslichen Verbindungen können daher aus ihren wässerigen Lösungen mit HCl-Gas ausgefällt werden. In *heisser verdünnter Salzsäure* ist ihre Löslichkeit etwas grösser. So kann man die Thalliumverbindung aus einer heissen Lösung von gleichen Teilen Wasser und konz. Salzsäure umkristallisieren. — Die schwerlöslichen Rubidium- und Cäsiumverbindungen werden auch von sehr *verdünnter Natronlauge* gelöst. — Wird eine wässerige Lösung z. B. von $K_3W_2Cl_9$ mit einem beliebigen leichtlöslichen Salze desselben Alkalimetalls (also in diesem Falle mit einem K-Salz) versetzt, so wird die Löslichkeit des Doppelchlorids durch die zugefügten Alkali-Ionen so bedeutend herabgesetzt, dass es aus der Lösung ausgefällt wird. — In *nicht wässerigen* Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther und Benzol, sind diese Chloride völlig unlöslich.

* * *

Frisch dargestellt *reagieren die Lösungen* neutral, beim Stehen an der Luft tritt jedoch bald eine Zersetzung ein, die Lösungen reagieren sauer, und allmählich beginnt eine Abscheidung brauner Hydrolyseprodukte. Schneller vollzieht sich diese Zersetzung in der Hitze. Weit beständiger sind die salzsauren Lösungen, die, ohne sich zu zersetzen, sogar bis zum Kochen erhitzt werden können.

Von *Oxydationsmitteln,* wie Salpetersäure, Permanganat, Chlor- und Bromwasser, Wasserstoffsuperoxyd u. a., werden diese Wolframchloride zu Wolframsäure oxydiert, die sich aus saurer Lösung als ein weisses Hydrat abscheidet.

Gegen *verdünnte Schwefelsäure* sind die Lösungen in der Kälte völlig indifferent, werden aber beim Kochen unter Bildung von SO_2 und unter Abscheidung eines braunen Niederschlags allmählich oxydiert. Wird eine feste Verbindung, z. B. $K_3W_2Cl_9$, unter Kühlung mit konz. H_2SO_4 behandelt, so wird sie unter Entweichen von Chlorwasserstoff langsam gelöst, und die Lösung nimmt eine rote Farbe an. Diese Reaktion kann durch gleichzeitige Durchleitung eines trockenen CO_2-Stroms beschleunigt werden. Allmählich tritt jedoch Zersetzung (wahrscheinlich eine Oxydation) ein, wobei die rote Farbe in Braun übergeht, und es gelang nicht, aus diesen Lösungen Verbindungen zu isolieren.

* * *

Wird eine salzsaure Lösung z. B. von $K_3W_2Cl_9$ mit *organischen Basen,* wie Pyridin, versetzt, so erhält man eine Reihe Verbindungen mit organischen Basen. Durch Verändern der HCl-Konzentration sowie der zugegebenen Menge der organischen Base kann man mindestens zwei Reihen Verbindungen erhalten. Die dem Typus $Me_3W_2Cl_9$ angehörenden Verbindungen werden am besten durch Versetzen einer stark salzsauren Lösung der freien Säure mit einer berechneten Menge der betreffenden Base dargestellt.

Gibt man zu einer *ammoniakalischen Kupfersulfatlösung* eine Lösung z. B. von $K_3W_2Cl_9$, so erhält man eine Abscheidung kleiner gelbgrüner Kristalle. Ähnliche kristallinische Niederschläge werden auch mit ammoniakalischen Lösungen von Kadmium-, Zink-, Nickel- und Kobaltsalzen erzielt. Man bekommt also auf diese Weise eine neue Reihe von Wolframchloriden, in denen die Kationen wahrscheinlich Metallammoniakkomplexe sind. — Ammoniakalische *Silber*lösung gibt in der Kälte eine gelbe Fällung, die ohne Zersetzung mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen werden kann. Von Wasser wird sie dagegen unter Braunfärbung zersetzt. Die Substanz ist wahrscheinlich ein Silberamminwolframchlorid, denn beim Behandeln mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure bekommt man Chlorsilber und eine grüne bis grüngelbe Lösung, aus der Rubidiumchlorid das obenerwähnte Rubidiumsalz, $Rb_3W_2Cl_9$, abschied.

Wird eine Lösung z. B. von $K_3W_2Cl_9$ mit *Rhodankalium* versetzt, so geht ihre grüngelbe Farbe allmählich in Rot über. Beim Erhitzen vollzieht sich diese Veränderung sehr schnell. Wird nun diese Lösung mit Äther geschüttelt, so wird ihre rote Farbe vom Äther aufgenommen. Beim Verdunsten im Vakuum liefert die ätherische Lösung ein braunes bis schwarzes, öliges Produkt, das mit Wasser eine rote Lösung gibt, die jedoch sofort zersetzt wird. Diese Umsetzung zwischen $K_3W_2Cl_9$ und KSCN schreitet aber in der Kälte sehr langsam fort, und wird daher eine nicht zu sehr verdünnte Lösung von $K_3W_2Cl_9$ mit festem Rhodankalium gesättigt, so wird infolge der stark vergrösserten Konzentration der Kaliumionen $K_3W_2Cl_9$ beinahe quantitativ ausgefällt, während die Lösung einen roten Farbenton annimmt. Da Rhodankalium in heissem 80 %-igem Alkohol ziemlich löslich, $K_3W_2Cl_9$ dagegen darin sehr schwerlöslich ist, so hat man in dieser Methode *ein vorzügliches Verfahren, die Kaliumverbindung mit sehr geringem Substanzverlust umzukristallisieren.*

Cyankalium zeigt in der Kälte keine Einwirkung; ein grosser Überschuss fällt wieder $K_3W_2Cl_9$ aus. Versetzt man aber unter Erwärmen eine Lösung von $K_3W_2Cl_9$ vorsichtig mit Cyankalium, so nimmt sie eine rote Farbe an, und beim Zusatz von Alkohol unter starkem Kühlen kann hieraus eine Verbindung von der Zusammensetzung $K_4W(CN)_8 . 2\,aq$ isoliert werden, wie weiter unten dargetan werden wird.

Die wässerigen Lösungen zeigen im übrigen folgende Reaktionen:

Sehr verdünnte Alkalien oder Ammoniak haben, wie oben erwähnt, in der Kälte keine Einwirkung; bei grösserer Konzentration oder in der Hitze wird ein rotbrauner Niederschlag ausgefällt, der unter Gasentwicklung bald eine tiefbraune Farbe annimmt. — Kaliumkarbonat sowie Schwefelammonium geben auch rotbraune, bald dunkel werdende Fällungen. — Ag-Ionen erzeugen einen rotbraunen Niederschlag, der sich beim Auswaschen mit Wasser schwärzt. — Merkurosulfat gibt einen grünen Niederschlag, der beim Stehen oder schneller beim Kochen schwarz wird. — Merkurisulfat erzeugt eine hellgrüne Fällung, die schnell in Weiss übergeht. — Kuprisulfat gibt in der Kälte einen hellgrünen Niederschlag, der sofort weiss wird (CuCl). — Na_2HPO_4, H_3PO_4 und $C_2H_2O_4$ haben in der Kälte keine Einwirkung, beim Kochen erhält man braun bis rot gefärbte Lösungen. $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ haben keine Einwirkung.

* * *

Was die *Konstitution* dieser Verbindungen betrifft, so erhellt aus den Reaktionen ihrer Lösungen, besonders aus ihrem Verhalten gegen Thallo-Ionen sowie gegen ammoniakalische Silberlösung, dass sie ein stark komplexes Anion (W_2Cl_9''') enthalten, welches so beständig ist, dass es nur schwierig in andere für 3-wertige Elemente charakteristische Komplexsalze, wie Oxalat, Rhodanide oder Alaune, übergeführt werden kann.

Ihrer Zusammensetzung nach gehören diese Verbindungen zu einem Halogenosalztypus $3MeX.2RX_3$, der bei dreiwertigen Elementen sehr oft auftritt (z. B. bei $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$). Doch scheinen diese Halogenosalze vom Typus $3MeX.2RX_3$ in keinem anderen Falle so stark komplexe Verbindungen wie bei Wolfram zu geben. Auch ist zu bemerken, dass bei den genannten Elementen nebst diesem Typus auch andere Formen von Doppelchloriden auftreten. Ob dies auch bei Wolfram der Fall ist, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Jedenfalls ist bei Zimmertemperatur das Existenzgebiet dieser Verbindungen $Me_3W_2Cl_9$ sehr gross, denn bei der Darstellung der Rubidiumverbindung durch Umsetzung von $K_3W_2Cl_9$ mit RbCl kann man die RbCl-Menge innerhalb sehr grosser Grenzen verändern, immer erhält man dieselbe Verbindung $Rb_3W_2Cl_9$.

B. Spezieller Teil.

Analysenmethoden.

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe wurden nach einander zwei Proben, je 0.2—0.3 g, der für die Analyse bestimmten Substanz abgewogen. Aus der einen wurde der Gehalt an Wolfram ermittelt. Die andere wurde zur Titrierung in ausgekochtem kaltem Wasser gelöst, mit 10 ccm einer Manganlösung, die auf 500 ccm 40 g kristallisiertes Mangansulfat, 75 ccm H_3PO_4 (sp. Gew. 1.7) und 60 ccm konz. H_2SO_4 (sp. Gew. 1.85) enthielt, versetzt und so schnell wie möglich mit etwa 0.1-n Permanganat auf Rosafarbe titriert. Die Permanganatlösung war in üblicher Weise auf Kaliumtetraoxalat oder auf Natriumoxalat eingestellt, und die Titrierung wurde in einer CO_2-Atmosphäre ausgeführt. Das Mangansulfat hebt die störende Einwirkung der Cl-Ionen[1] bei der Titration auf, und die Phosphorsäure verhindert eine Abscheidung

[1] Zimmermann, Ann. **213**, 307 (1882).

von Wolframsäure, was sonst eine scharfe Beobachtung der Endreaktion sehr erschweren würde. Durch Titrieren auf Natriumwolframatlösungen unter Zusatz verschiedener Mengen NaCl habe ich mich von der Zuverlässigkeit dieser Methode überzeugt.

Beim Ausrechnen der Titrierungsresultate wird entweder die aufgenommene Sauerstoffmenge in Prozenten der abgewogenen Substanz angegeben, oder man berechnet direkt, wie folgt, die vorliegende Oxydationsstufe.

Ist

p = das gefundene Wolframprozent,
a = die zur Titration abgewogene Substanz in g,
b = die bei der Titrierung verbrauchte $KMnO_4$-Lösung in ccm und
c = der Gehalt der $KMnO_4$-Lösung (1 ccm $KMnO_4$ = c g O.),

so haben wir

die totale Wolframmenge in der zu titrierenden Sbst. = $\frac{p}{100} . a = W_m$ und die bei der Titration aufgenommene O-Menge = b . c.

Nehmen wir weiter die vorliegende Oxydationsstufe als WO_n an, so haben wir, da bei der Titration WO_n zu WO_3 oxydiert wird, $\frac{b . c}{W_m} = \frac{16 (3-n)}{184}$, oder $n = 3 - \frac{11.5 . b . c}{W_m}$, woraus n in WO_n erhalten wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Wolframs sind zahlreiche Methoden[1] empfohlen worden, unter denen die Abscheidung als Merkurowolframat und Wägung als WO_3 sowohl die zuverlässigste, als auch gewöhnlich die bequemste sein dürfte. Da aber die Bestimmung der Alkalien durch die Fällung mit Merkuronitrat etwas umständlich ist, habe ich es vorgezogen, durch Oxydation mit Chlorwasser und

---

[1] Eine Zusammenstellung derselben findet man z. B. bei Mennicke: *Die quant. Untersuchungsmethoden des Molybdäns, Vanadins und Wolframs.* Berlin 1913.

mehrmaliges Eindampfen mit konz. Salzsäure Wolfram als WO_3 abzuscheiden, wodurch im Filtrate die Alkalien als Chloride bestimmt werden können. Auch diese Methode liefert unter hier vorliegenden Bedingungen sehr gute Werte.

Zur Analyse wurden daher 0.2—0.3 g Substanz in einer Quarzschale in wenig Wasser gelöst, mit Chlorwasser oxydiert, mit 30 ccm konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, wobei sich Wolfram als gelbes $WO_3 . H_2O$ abscheidet. Dann wird mindestens eine Stunde bei 130—135° getrocknet, der Rückstand mit heisser verdünnter Salzsäure behandelt, die Wolframsäure aufs Filter genommen, mit 7%-iger heisser Salzsäure ausgewaschen, das Filtrat noch ein- bis zweimal eingedampft und in derselben Weise behandelt und endlich die dabei erhaltenen Wolframmengen zusammen mit der Hauptmenge gelinde getrocknet und geglüht.

Die Bestimmung von Chlor ist bei Wolframverbindungen eine ziemlich schwierige Aufgabe, da die oxydierten salpetersauren Lösungen nicht direkt mit Silbernitrat ausgefällt werden können, denn bei einer solchen Behandlung würde im Niederschlag eine Mischung von Chlorsilber und Silberwolframat vorhanden sein. Auch kann die Wolframsäure nicht zuerst mit Merkuronitrat abgeschieden werden, da hierbei gleichzeitig Chlor als HgCl gefällt wird. Es wurde deshalb versucht, ein Chlorid mit Schwefelsäure oder mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure[1] zu destillieren, und im Filtrate Chlor als AgCl zu bestimmen, aber alle Versuche, die mit reinem NaCl ausgeführt wurden, gaben für Chlor stets etwas zu niedrige Werte. Nach einer Untersuchung von Reuthner[2], die erst, nachdem diese Versuche abgeschlossen waren, veröffentlicht wurde, soll die Destillation mit H_2SO_4 sehr gute Resultate liefern, wenn nur das entstehende HCl-Gas durch einen CO_2-Strom in die mit salpetersaurer Silber-

[1] Neumann, Z. physiol. Chem. **37**, 115 (1902).
[2] Reuthner, Diss. München 1913, S. 42.

lösung beschickte Vorlage hinübergetrieben wird. — Die beste Methode, Chlor in Wolframchloriden zu bestimmen, ist von Bernhardi-Grisson[1] angegeben worden. Er behandelt die Chloridlösung mit Bariumhydrat, oxydiert dann mit Wasserstoffsuperoxyd, digeriert auf dem Wasserbade, bis alles Wolfram in Bariumwolframat übergeführt ist, fällt überschüssiges Bariumhydrat mit CO_2 und bestimmt im Filtrate Chlor als AgCl. — Auch folgende Methode, die ich bei meinen Chlorbestimmungen verwendet habe, gibt ziemlich zuverlässige Werte. Die Substanz wird in ausgekochtem kaltem Wasser gelöst, mit Natriumkarbonat versetzt und bis zum Kochen so lange erhitzt, bis der anfangs schleimige Niederschlag eine mehr körnige Konsistenz angenommen hat und sich rasch absetzt, wobei die obenstehende Flüssigkeit ganz klar sein muss. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit heissem Wasser, dem etwas Na_2CO_3 zugegeben war, völlig ausgewaschen. Alle diese Operationen müssen, um Oxydation zu vermeiden, in einer CO_2-Atmosphäre ausgeführt werden. Nun wird das Filtrat mit HNO_3 angesäuert, auf 200 ccm verdünnt und Chlor nach der verbesserten[2] Methode von Volhard durch Titrieren mit überschüssigem Silbernitrat und Zurücktitrieren mit Rhodankalium unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator bestimmt. Bei diesem Verfahren geht zwar immer ein wenig Wolframsäure ins Filtrat über. Doch ist diese Menge so gering, dass sie, wie besondere Versuche zeigten, die Titration kaum wesentlich stört. Die Silberlösung war auch nach Volhard auf Chlornatrium eingestellt.

Kaliumverbindung.

$K_3W_2Cl_9$.

Die Darstellung dieser Verbindung, aus der die meisten von mir erhaltenen niederen Wolframverbin-

[1] Bernhardi-Grisson: *Die kathodische Reduktion der Wolframsäure.* Diss. Berlin 1910, S. 36. Diese Arbeit wurde mir erst nach dem Abschluss meiner Versuche bekannt.

[2] Rothmund und Burgstaller, Z. anorg. Chem. **63**, 330 (1909).

dungen dargestellt sind, ist im Laufe der Untersuchung mehrfach verändert worden, um eine möglichst gute Ausbeute zu erzielen. Bei meinen ersten Untersuchungen über Wolframchloride bekam ich von $K_3W_2Cl_9$ eine Ausbeute von nur 15 % der auf Wolfram berechneten, während dieselbe durch das nachstehend beschriebene Verfahren auf 50—65 % erhöht worden ist.

Eine konzentrierte Lösung von 15 g Kaliumkarbonat wird in der Hitze mit 20 g Wolframsäuremonohydrat versetzt und weiter erhitzt, bis sich alles $WO_3.H_2O$ gelöst hat. Diese Wolframatlösung wird auf 35 ccm gebracht und in 2 Teilen in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gelöst. Zu diesem Zweck werden 260 ccm konzentrierte Salzsäure (sp. Gew. 1.19) in einem Erlenmeyerkolben bis zum Kochen erhitzt, mit 17—18 ccm der heissen Wolframatlösung in drei immer kleineren Portionen unter kräftigem Schütteln versetzt, so dass vor jedem neuen Zusatz alle Wolframsäure in Lösung gegangen und die Flüssigkeit wieder klar geworden ist. Es ist zweckmässig, diesen Lösungsprozess so kurz wie möglich zu gestalten, jedenfalls soll er nicht länger als 3 Minuten dauern. Sobald sich die Flüssigkeit nach dem Zusetzen der ganzen Wolframatlösung völlig geklärt hat, wird schnell auf 0° abgekühlt, der Kolben mit einem gut schliessenden Kork versehen und dann einige Stunden stehen gelassen.

Nach Filtrieren durch Asbest wird diese salzsaure Lösung mit Zinn reduziert. Zu diesem Zweck werden 500 ccm davon mit 50 g Zinn ("Zinn geraspelt" von Kahlbaum-Berlin) versetzt, und in einem mit Bunsenventil versehenen Kolben zuerst bei Zimmertemperatur reduziert. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine schön blaue Farbe an, die immer dunkler wird, bis sie plötzlich nach 20—25 Minuten in intensives Rotviolett übergeht. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird die Temperatur durch Eintauchen des Kolbens in ein Wasserbad auf 40—45° gebracht, und die Reduktion bei dieser Temperatur fortgesetzt. Wenn die Reaktion weitere 25—35 Minuten

fortgeschritten ist, wobei sich die Farbe durch Blutrot in Gelbrot verändert, beginnt eine Abscheidung kleiner gelbgrüner Kristalle, die beim Schütteln an den Halswänden des Kolbens leicht wahrzunehmen sind. Von diesem Punkt an lässt man die Reduktion noch 45 bis 60 Minuten dauern. Nach dieser Zeit befreit man die Reaktionsmischung durch Schlämmen von dem noch ungelösten Zinn, kühlt mit Eis-Kochsalz, leitet in der Kälte Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein und lässt dann noch mindestens 2 Tage in der Kälte stehen. Darauf wird durch Asbest filtriert, der Kristallbrei ein paarmal mit sehr konzentrierter Salzsäure, dann mit heissem Alkohol und endlich mit Äther gewaschen, und am besten in einem Kohlensäurestrom getrocknet. Die so erhaltene Ausbeute von $K_3W_2Cl_9$ beträgt 50—65 % der auf Wolfram berechneten.

Zur Reinigung können die Kristalle in verdünnter Salzsäure gelöst und mit HCl-Gas ausgefällt werden. Weit besser benutzt man jedoch das vorher erwähnte Verhalten dieser Salzlösungen gegen leicht lösliche Kaliumsalze. Zum Ausfällen habe ich mit gutem Erfolg Kaliumrhodanid verwendet. Es wurden z. B. 25 g $K_3W_2Cl_9$ in 175 ccm ausgekochtem, kaltem Wasser gelöst, die Lösung in einen mit 150—175 g festem KSCN beschickten Erlenmeyerkolben hineinfiltriert und bis zur Lösung des Kaliumrhodanids geschüttelt. Es scheidet sich schon während des Filtrierens eine reichliche Menge tiefgrüner bis gelbgrüner Kristalle ab, und die Flüssigkeit nimmt dann eine rote Farbe an. Man lässt eine Stunde in der Kälte stehen, filtriert, wäscht zuerst ein paarmal mit sehr konzentrierter Kaliumrhodanidlösung, dann vollständig mit heissem 80 %-igem Alkohol und lässt in der Luft trocknen. Die so erhaltenen Kristalle sind ziemlich beständig und können in trockener Luft, ohne sich zu verändern, wochenlang aufbewahrt werden. Die Ausbeute bei der Umkristallisation beträgt 90—95 % des Rohproduktes.

Man erhält auf diese Weise die Verbindung als ein tiefgrünes, kristallinisches Pulver. Unter dem Mikro-

skope erscheint die Substanz völlig rein und homogen und besteht aus kleinen grüngelben, hexagonalen Tafeln.

Eine qualitative Analyse gab die Anwesenheit von W, K und Cl an. Um die Substanz auf *Zinn* zu prüfen, wurde nach ANGENOT[1] eine Lösung von 1 g $K_3W_2Cl_9$ mit H_2O_2 völlig oxydiert und mit KOH bis zur Lösung der Wolframsäure versetzt. Dann wurde ein Überschuss von konz. Salzsäure zugegeben, wobei Wolframsäure und etwaige Zinnsäure ausgefällt werden. Durch Versetzen mit 2—3 g Zink wird die Wolframsäure zu blauem Oxyd, etwaige Zinnsäure dagegen zu metallischem Zinn reduziert. Nachdem alles Zink verbraucht ist, erwärmt man auf einem Wasserbad, wobei etwaiges ausgefälltes Zinn als $SnCl_2$ wieder in Lösung gehen muss. Die Lösung wird abfiltriert und mit $HgCl_2$ sowie mit H_2S auf Zinn geprüft. Die Substanz enthielt keine Spur von Zinn.

Wertigkeitsbestimmung:

1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.0007242 g O.

W-Bestimmung			Substanz	$KMnO_4$	Aufgenommen . O = b . c	W in der Substanz (Wm)	n in WO_n = $3 - \frac{11.5 \cdot b \cdot c}{Wm}$
Substanz	WO_3	W					
g	g	%	g	ccm	g	g	
0.2844	0.1627	45.37	0.2646	21.50	0.01557	0.1201	1.509
0.2067	0.1194	45.81	0.2729	22.30	0.01615	0.1250	1.515
0.3158	0.1816	45.61	0.2406	20.66	0.01496	0.1097	1.433
0.2420	0.1397	45.78	0.2300	18.89	0.01368	0.1053	1.506

Die Verbindung entspricht demnach einer Oxydationsstufe $WO_{1.5}$ oder W_2O_3 und muss somit ein Derivat dreiwertigen Wolframs sein. Es ist die erste dargestellte kristallisierende Verbindung des dreiwertigen Wolframs.

[1] Z. angew. Chem. **19**, 140 (1906).

I.	0.2844 g	Substanz:	0.1627 g	WO_3 und	0.0802 g KCl.
II.	0.2067 »	»	0.1194 »	» »	0.0579 » »
III.	0.3158 »	»	0.1816 »	» »	0.0867 » »
IV.	0.2471 »	»	26.76 ccm	$AgNO_3$.[1]	
V.	0.2350 »	»	25.59 »	»	
VI.	0.2679 »	»	29.21 »	»	

Ber. für $K_3W_2Cl_9$:	Gefunden:					
	I	II	III	IV	V	VI
W = 45.75	45.37	45.81	45.61	—	—	—
K = 14.58	14.79	14.69	14.40	—	—	—
Cl = 39.67	—	—	—	39.56	39.77	39.82

Ammoniumverbindung.

$(NH_4)_3W_2Cl_9$.

10 g Wolframsäuremonohydrat ($WO_3 . H_2O$) wurden in Ammoniak gelöst und auf dem Wasserbade nahezu bis zur Trockne eingedampft. Das erhaltene Ammoniumwolframat ist in Wasser ziemlich schwerlöslich. Es wird deshalb mit 15 ccm Wasser versetzt, bis zum Kochen erhitzt und durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure, bis sich alles gelöst hat, in ein leichtlösliches Wolframat verwandelt. Diese Lösung wurde auf 20 ccm gebracht und in drei oder vier Portionen zu 200 ccm kochender konzentrierter Salzsäure unter Einhalten der bei der Darstellung der Kaliumverbindung gegebenen Vorschriften zugesetzt. Die Lösung wurde schnell abgekühlt und einige Stunden stehen gelassen, wobei eine Abscheidung von Chlorammonium sowie von etwas $WO_3 . H_2O$ stattfindet. — Nach dem Filtrieren durch Asbest wurde die Lösung zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 40—50° mit Zinn reduziert, bis sie eine gelbrote Farbe angenommen hatte. Nun wurde die Reaktionsmischung durch Schlämmen von dem noch ungelösten Zinn befreit und unter starker Kühlung mit Eis-Kochsalz mit HCl-Gas gesättigt. Allmählich schieden sich kleine grüngelbe Kristalle ab, die,

[1] 1 ccm $AgNO_3$ entspricht 0.0036525 g Cl.

auf ein Asbestfilter genommen, mit ein wenig sehr konzentrierter Salzsäure, dann mit heissem Alkohol und endlich mit Äther ausgewaschen und in einem CO_2-Strom getrocknet wurden.

Die Verbindung ist ein grüngelbes, kristallinisches Pulver und zeigt unter dem Mikroskope eine ähnliche Farbe und Kristallform wie das Kaliumsalz. Ihre wässerigen Lösungen reagieren neutral, werden aber bald unter Zersetzung oxydiert.

Zur Analyse wurde die Substanz in einer gewogenen Quarzschale mit Chlorwasser und konz. Salzsäure bis zur Trockne eingedampft und nach Glühen W direkt als WO_3 gewogen. Ammoniak wurde durch Destillation mit NaOH und Aufnehmen in 0.1-n H_2SO_4 bestimmt.

Analyse:

0.2230 g Substanz: 0.1392 g WO_3, woraus p = 49.51 % Wolfram.
0.2362 » » 20.98 ccm $KMnO_4$.[1]

Hieraus ergibt sich für n in WO_n: n = 1.506; die Verbindung ist also ein Derivat 3-wertigen Wolframs.

0.1892 g Substanz: 0.1179 g WO_3.
0.1742 » » 20.45 ccm $AgNO_3$.[2]
0.3749 » » 14.65 » 0.1-n H_2SO_4.

Ber. für $(NH_4)_3W_2Cl_9$:	Gefunden:
W = 49.65	49.42
NH_4 = 7.30	7.05
Cl = 43.05	42.88

Rubidiumverbindung.

$Rb_3W_2Cl_9$.

Diese wurde durch Umsetzung des Kaliumsalzes $K_3W_2Cl_9$ mit Rubidiumchlorid in schwach salzsaurer Lösung dargestellt. Es trat dabei sofort eine Abscheidung kleiner

[1] 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.0007242 g O.
[2] 1 ccm $AgNO_3$ entspricht 0.0036525 g Cl.

grüngelber Kristalle ein, und die obenstehende Lösung blieb nur schwach gelb gefärbt. Nach zweistündigem Stehen in einer Kohlensäureatmosphäre wurde filtriert, mit kalter verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und in einem CO_2-Strom getrocknet.

Die Verbindung löst sich nur wenig in kaltem Wasser, etwas leichter in der Hitze, oder noch besser in heisser verdünnter Salzsäure, wodurch die in heisser wässeriger Lösung eintretende Hydrolyse verhindert wird. Wie oben erwähnt, kann die Verbindung auch durch Behandlung mit sehr verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht werden.

I. 0.1671 g Substanz: 0.0826 g WO_3 und 0.0650 g RbCl.
0.1255 » » : 11.50 ccm $AgNO_3$[1].
0.1572 » » : 10.74 » $KMnO_4$[2].

II. 0.2164 » » : 0.1064 g WO_3 und 0.0836 g RbCl.
0.2040 » » : 18.95 ccm $AgNO_3$[1].

	Ber. für $Rb_3W_2Cl_9$:	Gefunden: I	II
	W = 39.00	39.20	39.00
	Rb = 27.17	27.49	27.30
	Cl = 33.83	33.47	33.93
Zur Oxydation W^{III}—W^{VI}:	O = 5.09	4.95	—

Cäsiumverbindung.

$Cs_3W_2Cl_9$.

Sie wurde in ganz derselben Weise wie die Rubidiumverbindung dargestellt. Die Verbindung ist ein äusserst feinkristallinisches, beinahe rein gelbes Pulver. Die hexagonale Form der Kristalle konnte nur bei sehr starker Vergrösserung festgestellt werden. In kaltem Wasser sowie in konz. Salzsäure ist die Verbindung kaum merkbar löslich, sie löst sich dagegen mit gelber bis grüngelber Farbe in einer Mischung von gleichen Teilen Wasser und

[1] 1 ccm $AgNO_3$ entspricht 0.0036525 g Cl.
[2] 1 » $KMnO_4$ » 0.0007242 » O.

verdünnter Salzsäure. — Die Ausbeute bei der Darstellung ist quantitativ.

0.1986 g Substanz: 0.0851 g WO_3 und 0.0920 g CsCl.
0.1876 » » : 15.16 ccm $AgNO_3$[1].
0.1002 » » : 6.02 » $KMnO_4$[2].

	Ber. für $Cs_3W_2Cl_9$:	Gefunden:
	W = 33.90	33.98
	Cs = 36.70	36.56
	Cl = 29.40	29.52
Zur Oxydation W^{III}—W^{VI}:	O = 4.42	4.35

Thalliumverbindung.

$Tl_3W_2Cl_9$.

Diese wird durch Umsetzung von $K_3W_2Cl_9$ mit Thallochlorid oder noch besser mit Thallosulfat erhalten. Zur Darstellung wird eine Lösung von $K_3W_2Cl_9$ unter Umrühren zu einer heissen verdünnten Lösung der berechneten Menge Tl_2SO_4 gegeben, wobei sofort ein braungelber, kristallinischer Niederschlag abgeschieden wurde. Nach 24—48-stündigem Stehen wird filtriert, der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure und dann ein paarmal mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet.

In kaltem Wasser ist die Verbindung unlöslich, sie löst sich aber ein wenig in einer heissen Mischung von gleichen Teilen Wasser und konz. Salzsäure zu einer gelbgrünen Flüssigkeit, aus der sie sich beim Kühlen als ein rotbraunes, feinkristallinisches Pulver abscheidet, welches unter dem Mikroskope dieselben grüngelben hexagonalen Tafeln wie die übrigen Verbindungen dieser Reihe aufweist.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Jodammonium behandelt, wobei sich die Verbindung in $(NH_4)_3W_2Cl_9$ und TlJ umsetzt. Thallium wurde als TlJ bestimmt; aus dem Filtrate wurde Wolfram nach Oxydation mit H_2O_2 und

[1] 1 ccm $AgNO_3$ entspricht 0.0036525 g Cl.
[2] 1 » $KMnO_4$ » 0.0007242 » O.

Eindampfen mit konz. Salzsäure als WO_3 abgeschieden und gewogen.

I. 0.1843 g Substanz: 0.0688 g WO_3 und 0.1393 g TlJ.
0.1881 » » : 14.69 ccm $AgNO_3$[1].
II. 0.2467 » » : 0.1877 g TlJ.

Ber. für $Tl_3W_2Cl_9$:	Gefunden: I	II
W = 28.33	28.75	—
Tl = 47.11	46.59	46.90
Cl = 24.57	24.49	—

Wolframichlorwasserstoffsäure.

Diese ist bisher nur in wässeriger Lösung erhalten worden. Zur Darstellung wird die oben beschriebene Thalliumverbindung mit einer zur völligen Umsetzung nicht hinreichenden Menge frisch dargestellter 30 %-iger Jodwasserstoffsäure zerlegt. Hierbei wird Thallium als TlJ ausgefällt und nach Filtrieren hat man eine grüne Lösung der freien Säure.

Versuche, die Verbindung aus ihrer Lösung zu isolieren, sei es durch Ausfällung mit Alkohol oder durch Sättigung der Lösung mit HCl-Gas unter Kühlen mit Eis-Kochsalz, waren bisher erfolglos. Schüttelt man die wässerige Lösung mit Äther, so wird ein grünes Produkt ausgefällt, das, aufs Filter genommen, unter vorübergehender Bläuung schnell zu Wolframsäure oxydiert wurde, so dass es sich einer näheren Untersuchung entzog. Die konzentrierten Lösungen der Säure sind grün, werden beim Verdünnen grüngelb. Sie reagieren sauer und können mit Natriumhydrat unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert werden.

Beim Stehen an der Luft werden die Lösungen unter Abscheidung brauner Hydrolyseprodukte bald zersetzt. Weit beständiger sind die salzsauren Lösungen der Säure. So hatte sich eine mit HCl gesättigte Lösung in zwei Tagen nicht merkbar zersetzt.

[1] 1 ccm $AgNO_3$ entspricht 0.003136 g Cl.

Wird eine mit HCl-Gas in der Kälte gesättigte Lösung mit der berechneten Menge Pyridinhydrochlorid versetzt, so erhält man beim Zusatz einiger Tropfen Alkohol eine reichliche Abscheidung kleiner grüngelber Kristalle, die unter dem Mikroskope aus hexagonalen Tafeln bestehend erschienen. Die Substanz ist also wahrscheinlich eine dem Typus $Me_3W_2Cl_9$ angehörende Pyridinverbindung.

Die Säure löst Alkalikarbonate unter CO_2-Entwicklung und verhält sich gegen chemische Reagenzien, z. B. gegen $Ag^{\cdot}$, $Ag(NH_3)_x^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $KMnO_4$ u. s. w., wie die übrigen Salze der Reihe $Me_3W_2Cl_9$.

Durch Neutralisation der Säure mit verschiedenen Basen ist es vielleicht möglich, andere Verbindungen dieser Reihe darzustellen, was durch direkte Umsetzung nicht gelungen war.

---

4. Verbindungen des 4-wertigen Wolframs.

Von dieser Verbindungsform waren bisher nur das Dioxyd WO_2, das Disulfid WS_2 sowie zwei Halogenverbindungen: WCl_4 und WJ_4 bekannt. Zwar war die Existenz 4-wertigen Wolframs in Lösungen durch die im Kap. I beschriebenen Reduktionsversuche[1] von v. der Pfordten, Rosenheim und Reuthner festgestellt, aber alle Versuche, aus den so reduzierten Lösungen feste 4-wertige Wolframverbindungen zu isolieren, waren erfolglos. Die durch Reduktion von Wolframsäure in alkoholischer Salzsäure erhaltene Lösung[2] besass eine braune Farbe, war an der Luft tagelang haltbar, konnte auch vorsichtig mit Wasser verdünnt werden und gab mit Ammoniak einen violettbraunen Niederschlag. Die durch Reduktion von WCl_6 in absol. Alkohol erhaltene Lösung war grün gefärbt und gab mit Wasser eine grün-braune Fällung.[3]

[1] S. 8 und 11.
[2] Bernhardi-Grisson, Diss. Berlin 1910, S. 31.
[3] Reuthner, Diss. München 1913, S. 31.

Beim Stehen wurde eine Verbindung 5-wertigen Wolframs abgeschieden.

Es waren also keine kristallisierenden W^{IV}-Verbindungen auf nassem Wege dargestellt worden. Von mir wurde ein Chlorid von der empirischen Zusammensetzung $K_2W(OH)Cl_5$ sowie eine Reihe komplexer Cyanide vom Typus $Me_4W(CN)_8$. xaq untersucht.

A. Zuvor bekannte Verbindungen.

WCl_4.

Soll nach Roscoe[1] durch Destillation von Wolframhexachlorid in einer Wasserstoffatmosphäre als eine graubraune, unschmelzbare, nicht flüchtige Masse erhalten werden. Wird beim Erhitzen unter Luftabschluss in WCl_5 und WCl_2 zerlegt. Wasser zersetzt allmählich das Chlorid in braunes Oxyd und Salzsäure. Eine Verbindung $WCl_4 . N_4S_4$ wurde von Davis[2] durch Einwirkung von N_4S_4 auf WCl_6 in $CHCl_3$-Lösung als braune unbeständige Kristalle erhalten.

WJ_4.

Wurde zuerst von Defacqz[3] durch Behandlung von Wolframhexachlorid mit flüssigem Jodwasserstoff dargestellt. Schwarze Kristalle, die in absol. Alkohol löslich sind, aber von Wasser in braunes Oxyd und HJ zersetzt werden.

WO_2.

Wird entweder auf trockenem Wege durch Reduktion von WO_3[4] oder Lithiumparawolframat[5] mit Wasserstoff oder auf nassem Wege durch Behandlung von Alkalimetawolframat mit Zink und Salzsäure[6] erhalten. Braunes

---

[1] Ann. **162**, 358 (1872).
[2] J. Chem. Soc. **89**, 1575 (1906).
[3] C. r. **127**, 510 (1898).
[4] Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., Bd. 3., S. 121.
[5] Hallopeau, Bull. Soc. [3] **19**, 746 (1898).
[6] Riche, Ann. Chim. Phys. [3] **50**, 29 (1857).

Pulver, das in Säuren und Alkalien unlöslich ist. Nach Riche soll WO_2 mit konz. HCl und konz. H_2SO_4 rote unbeständige Lösungen geben.

* * *

An dieser Stelle sei kurz an die sogenannten *Wolframbronzen* erinnert, weil diese ihrer Zusammensetzung nach als Doppelverbindungen zwischen 1 Mol. Polywolframat und 1 Mol. WO_2 aufgefasst werden können. Sie entstehen durch Einwirkung von Reduktionsmitteln (wie H oder Zn) auf Polywolframat und sind stark gefärbte, gegen chemische Reagenzien sehr indifferente Körper.

WS_2.

Wurde zuerst von Berzelius aus WO_3 und HgS erhalten und kann auch durch Einwirkung von Schwefel auf metallisches Wolfram[1] dargestellt werden. Die Verbindung ist ein grauschwarzes, in Säuren und Alkalien unlösliches Pulver. — Ein Wolframselenid WSe_2 wurde von Uelsmann[2] erhalten.

B. Ein Doppelchlorid des vierwertigen Wolframs.

Oben[3] wurde erwähnt, dass bei der Reduktion der Wolframsäure in konz. Salzsäure mit Zinn die Lösung anfangs eine blaue Farbe annimmt, die immer tiefer wird, bis sie plötzlich in einen schön blauvioletten Farbenton, der sehr an die Farbe von Permanganatlösungen erinnert, übergeht. Lässt man die Reduktion bei Zimmertemperatur vor sich gehen, so hält sich diese violette Farbennuance ziemlich lange, und aus der Lösung scheiden sich allmählich kleine tiefgrüne, glänzende Kristalle ab. Behufs Reindarstellung dieser Verbindung wurde, wie folgt, verfahren.

---

[1] v. Borch, J. pr. 54, 255 (1851).
[2] J. B. 1860, 92.
[3] S. 18.

200 ccm der oben dargestellten Lösung von Kaliumwolframat in konz. Salzsäure wurden mit 15 g Zinn ("Zinn gereinigt, gekörnt" von KAHLBAUM-Berlin) versetzt und bei Zimmertemperatur reduziert. Man notiert die Zeit vom Beginn der Reduktion bis zum plötzlichen Auftreten der violetten Farbe, lässt von diesem Punkt an die Reduktion noch $^1/_3$ bis $^1/_2$ der notierten Zeit fortgehen, befreit dann möglichst schnell die rotviolette Lösung durch Schlämmen von dem noch ungelösten Zinn, kühlt kräftig mit Eis-Kochsalz, leitet HCl-Gas bis zur Sättigung ein und lässt einige Stunden in der Kälte stehen. Darauf wird die Lösung durch ein sorgfältig gepacktes Asbestfilter gegeben, die erhaltene Substanz zuerst mit sehr konz. Salzsäure (Salzsäure, bei 0° mit HCl-Gas gesättigt), dann mit heissem Alkohol und endlich ein paarmal mit Äther gewaschen und unter völligem Luftabschluss in einem CO_2-Strom getrocknet.

Die so dargestellte Verbindung ist ein schweres, glänzendes, tiefgrünes Kristallpulver. In durchfallendem Lichte unter dem Mikroskop ist es völlig rein und homogen und besteht aus wohlausgebildeten quadratischen Tafeln von schön roter bis rotbrauner Farbe.

In völlig trockener Luft sind die Kristalle ziemlich haltbar; sie können auch auf 95° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Weder bei 95° noch bei längerem Stehen über H_2SO_4 verliert die Substanz etwas an Gewicht. In feuchter Luft werden die Kristalle unter Bildung blauer unlöslicher Oxydationsprodukte allmählich zersetzt.

* * *

In Alkohol, Äther und Benzol ist die Verbindung unlöslich. In Wasser löst sie sich mit einer charakteristischen, intensiv rotvioletten Farbe. Die wässerigen Lösungen sind jedoch in der Luft wenig haltbar und werden schnell oxydiert. Etwas beständiger sind die salzsauren Lösungen. — Von *Oxydationsmitteln,* wie HNO_3, Chlor- und Brom-Wasser, Jodlösung, Wasserstoffsuperoxyd

u. a. werden die Lösungen sofort zu 6-wertigem Wolfram oxydiert, und aus den oxydierten Lösungen wird weisses Wolframsäurehydrat abgeschieden.

Wird eine salzsaure Lösung mit *Pyridinhydrochlorid* versetzt, so scheidet sich eine in langen Nadeln schön kristallisierende Substanz ab, die aber sehr leicht unter Pyridinverlust zersetzt wird.

Cyankalium gibt einen rotbraunen Niederschlag, der im Überschuss des Fällungsmittels mit roter Farbe löslich ist. Aus dieser Lösung kann die unten beschriebene Verbindung $K_4W(CN)_8 . 2aq$ isoliert werden.

Wird eine Lösung dieser Verbindung mit *Rhodankalium* versetzt, so nimmt sie eine rote Farbe an, die beim Schütteln mit Äther davon völlig aufgenommen wird. Zuweilen bekommt man dabei eine grüne ätherische Lösung.

Im übrigen zeigen die Lösungen folgende Reaktionen: Verdünnte Alkalien und Ammoniak geben braune Niederschläge. — Schwefelammonium liefert eine braunschwarze Fällung. — Silbernitrat fällt ein braunes Produkt; aus ammoniakalischer Silberlösung wird sofort schon in der Kälte schwarzes Silber abgeschieden. — Bleiacetat gibt einen schwarzbraunen Niederschlag. — Merkurosalze erzeugen eine schwarze und Merkurisalze eine weisse, sich bald schwärzende Fällung. — Kuprisalze geben sofort einen weissen Niederschlag. — Ca-, Ba-, Mg-, Zn-, Cd- oder Mn-Salze fällen nicht.

* * *

Eine qualitative Prüfung ergab die Anwesenheit von W, K und Cl. Die Abwesenheit von *Zinn* wurde wie oben auf S. 34 festgestellt.

Die quantitative Analyse wurde in analoger Weise wie bei den dreiwertigen Wolframchloriden ausgeführt.

Wertigkeitsbestimmung.[1]

	W-Bestimmung			Substanz in g	$KMnO_4$	Aufgenommen. O = b . c	W_m = W-Menge	$n = 3 - \frac{11.5 . b . c}{W_m}$
	Substanz	WO_3	W					
		g	%		ccm	g	g	
1	0.2039	0.1040	40.45	0.2010	9.55	0.00694	0.08131	2.018
2	0.2541	0.1305	40.73	0.2045	8.96	0.00651	0.08330	2.101
3	0.2752	0.1395	40.20	0.3060	14.68	0.01066	0.1230	2.003

Hiernach muss also die Verbindung *ein Derivat* 4-*wertigen* Wolframs sein.

Analyse.

I. 0.2039 g Substanz: 0.1040 g WO_3 und 0.0682 g KCl.
0.1980 » » 24.59 ccm $AgNO_3$.[2]
II. 0.2541 » » 0.1305 g WO_3 und 0.0837 g KCl.
0.2435 » » 30.05 ccm $AgNO_3$.[2]
III. 0.2752 » » 0.1395 g WO_3 und 0.0909 g KCl.
0.2020 » » 25.03 ccm $AgNO_3$.[2]

	Gefunden: I.	II.	III.	Prozentzahl / Atomgewicht I'.	Ber. für $K_2W(OH)Cl_5$:
W =	40.45	40.73	40.20	0.22	40.30
K =	17.55	17.29	17.33	0.45	17.15
Cl =	38.95	38.70	38.96	1.10	38.82
100 − (W+K+Cl) =	3.05	3.28	3.61	(0.18)	OH = 3.73

Nach diesen Analysen kommen also auf 1 Atom Wolfram 2 Atome Kalium und 5 Atome Chlor.

Unter Berücksichtigung, dass die Verbindung der Wertigkeitsbestimmung nach ein Derivat vierwertigen Wolframs sein soll, erhält man als den einfachsten Aus-

[1] 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.0007264 g O.
[2] 1 ccm $AgNO_3$ entspricht 0.003136 g Cl.

druck der Analysenresultate die Formel $K_2W(OH)Cl_5$, mit der die Analysen, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, gut übereinstimmen.

* * *

Es wurde versucht, durch Umsetzung dieser Verbindung mit Rubidium- oder Cäsiumchlorid andere analoge Verbindungen zu erhalten. Die leichte Oxydierbarkeit der Lösungen sowie eintretende Hydrolysevorgänge machen aber diese Darstellung sehr schwierig. Versuche, die Rubidiumverbindung direkt in analoger Weise wie die Kaliumverbindung darzustellen, scheiterten daran, dass sich während der Reduktion kristallinische, blaue, schwerlösliche Produkte aus der Lösung abschieden.

C. Komplexe Cyanide vom Typus $Me^I_4W(CN)_8 . xH_2O$.

a. Allgemeiner Teil.

Durch Behandlung von Kaliumwolframchlorid, $K_3W_2Cl_9$, mit Cyankalium bekommt man eine dem Molybdäncyanid von Chilesotti[1] und Rosenheim[2] völlig analoge Verbindung von der Zusammensetzung $K_4W(CN)_8 . 2H_2O$. Von dieser ausgehend wurde eine ganze Reihe komplexer Wolframcyanide von dem allgemeinen Typus $Me_4W(CN)_8 . xH_2O$ nach folgenden Methoden dargestellt.

I. Durch direkte Umsetzung der Kaliumverbindung $K_4W(CN)_8 . 2aq$ mit Metallsalzen: $Tl_4W(CN)_8$; $Ag_4W(CN)_8$; $Mn_2W(CN)_8 . 8H_2O$; $Cd_2W(CN)_8 . 8H_2O$ und $Zn_2W(CN)_8 . 4H_2O$.

II. Durch Umsetzung des aus $K_4W(CN)_8 . 2H_2O$ erhaltenen Silbersalzes mit Chloriden oder Salzsäure: $Na_4W(CN)_8 . 2^1/_2H_2O$; $Rb_4W(CN)_8 . 3H_2O$; $Mg_2W(CN)_8 . 6H_2O$; $Ca_2W(CN)_8 . 8H_2O$; $Sr_2W(CN)_8 . 8H_2O$; $Pb_2W(CN)_8 . 4H_2O$ und die freie Säure $H_4W(CN)_8 . 6H_2O$.

---

[1] Gazz. **34**: II, 497 (1904).

[2] Z. anorg. Chem. **49**, 148 (1906); **54**, 97 (1907); **65**, 166 (1909); **66**, 95 (1910).

III. Durch Neutralisation der Säure mit Hydroxyden oder Karbonaten. Man stellt sich dabei entweder eine wässerige Lösung der Säure durch Umsetzung des Silbersalzes mit Salzsäure dar: $Cs_4W(CN)_8$; oder man verwendet eine Lösung der Säure in absol. Alkohol: $(NH_4)_4W(CN)_8$ und Verbindungen aus organischen Basen, welche nicht näher untersucht worden sind.

IV. Die Amminverbindungen endlich wurden durch Lösen des entsprechenden Salzes in konzentriertem NH_3: $[Cd(NH_3)_2]_2W(CN)_8 . 2H_2O$ und $[Zn(NH_3)_3]_2W(CN)_8$ oder durch Umsetzung einer ammoniakalischen Salzlösung mit $K_4W(CN)_8 . 2H_2O$: $(AgNH_3)_4W(CN)_8$, erhalten.

Die löslichen Verbindungen kristallisieren in kleinen gelben, gewöhnlich doppeltbrechenden Kristallen, die ihrer grossen Löslichkeit wegen nur schwer in einer für kristallographische Messungen geeigneten Gestalt erhältlich sind.

Die unlöslichen Kadmium- und Manganverbindungen werden auch kristallinisch abgeschieden. Das Zinksalz scheidet sich *sehr fein*kristallinisch ab, aber bei wochenlangem Stehen wandelt es sich in grössere, dünne Kristalltafeln um. Das Silbersalz, sowie die Umsetzungsprodukte von $K_4W(CN)_8$ mit Kupri-, Kobalt-, Nickel-, Merkuro- und Merkuriverbindungen sind amorphe Niederschläge von verschiedener Farbe.

An der Luft sind die Verbindungen gewöhnlich ziemlich beständig, das Natriumsalz nimmt jedoch Wasser auf und zerfliesst. Einige der Verbindungen besitzen die Eigenschaft, dem Sonnenlicht ausgesetzt ihre Farbe zu verändern. Dies gilt besonders für die Kadmiumverbindung. Sie kristallisiert in gelben Kristallen, die im Sonnenlicht eine rote Farbe annehmen, welche aber beim Erhitzen wieder in Gelb übergeht. Dieser Farbenumschlag ist mit keiner Veränderung des Wassergehaltes verbunden. Dasselbe Phänomen zeigt auch die Thalliumverbindung, obwohl in weit geringerem Grade.

In Wasser leicht*löslich* sind alle Alkaliverbindungen, die Verbindungen der Erdalkalien, sowie das Magnesium-

salz und die freie Säure. Etwas schwerer löslich ist das Thalliumsalz, während die kristallinischen Cd-, Mn- und Zn-Verbindungen in Wasser so gut wie unlöslich sind. Von diesen ist jedoch das Kadmiumsalz in heisser, verdünnter Salzsäure löslich. Die Kadmium-, Zink- und Silberverbindungen, sowie die aus $K_4W(CN)_8$ mit Kupri- und Nickelsalzen erhaltenen Niederschläge werden unter Bildung von Amminsalzen in konzentriertem NH_3 gelöst. — In anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, scheinen diese Verbindungen ganz unlöslich zu sein, mit Ausnahme der freien Säure $H_4W(CN)_8 . 6H_2O$, die auch in absolutem Alkohol löslich ist.

* * *

Die *wässerigen Lösungen* reagieren neutral und enthalten das sehr stark komplexe gelbe Anion $W(CN)_8''''$. Die Lösungen sind sehr beständig mit Ausnahme derjenigen der Erdalkalien und des Ammoniumsalzes, die sich bei längerem Stehen ein wenig zersetzen. Sonst sind die Lösungen auch gegen verdünnte Säuren sowie gegen Alkalien völlig indifferent. Verdünnte Salpetersäure wirkt jedoch in der Hitze oxydierend, und durch mehrmaliges Eindampfen mit konz. HNO_3 wird das Komplexion unter Abscheidung von Wolframsäure völlig zerstört. Auch von konz. Schwefelsäure wird das Anion allmählich zersetzt.

Die Silberverbindung wird von Salzsäure und Chloriden völlig in Chlorsilber und wolframcyanwasserstoffsaure Salze umgesetzt. — Die unlöslichen Kadmium-, Mangan- und Zinkverbindungen werden von Alkalikarbonaten in unlösliche Metallkarbonate und lösliche Alkalisalze der Wolframcyanwasserstoffsäure umgewandelt.

Von *Oxydationsmitteln* werden diese komplexen Cyanide vierwertigen Wolframs zuerst in komplexe *fünfwertige Wolframcyanide* vom Typus $Me_3W(CN)_8 . x$aq übergeführt. Sehr glatt und völlig quantitativ vollzieht sich diese Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung, wahrscheinlich nach der Reaktionsformel:

$$10K_4W^{IV}(CN)_8 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$$
$$10K_3W^{V}(CN)_8 + 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Es tritt also bei dieser Oxydation keine *Zersetzung, sondern nur eine Valenzänderung des komplexen Anions ein,* und dies steht auch damit in Einklang, dass bei der Oxydation mit Permanganat *kein Cyanwasserstoff nachgewiesen werden konnte,* und dass *sich keine Wolframsäure aus der sauren Lösung abschied.* — Von anderen Oxydationsmitteln oxydiert Chlor sehr glatt bis W^V, Wasserstoffsuperoxyd nur langsam und nie quantitativ.

* * *

Sehr bemerkenswert ist *das Verhalten der Lösungen dieser vierwertigen Wolframcyanide im Sonnenlicht.* Wie aus Obigem hervorgeht, ist das Anion $W(CN)_8$ chemischen Eingriffen gegenüber sehr widerstandsfähig, so dass es nur von so kräftigen Reagenzien wie konz. HNO_3 und konz. H_2SO_4 zerstört wird; setzt man aber eine Lösung z. B. von $K_4W(CN)_8 . 2aq$ der Einwirkung des Sonnenlichts aus, so tritt bald unter Abspaltung von Cyanwasserstoff eine Zersetzung des Komplexions ein. Diese Reaktion verläuft in sauren, neutralen und alkalischen Lösungen etwas verschieden.

Wird eine *schwefelsaure* Lösung von $K_4W(CN)_8 . 2aq$ dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird sie bald zersetzt, was an einer starken Entwicklung von Cyanwasserstoff, sowie an ihrer Farbenveränderung wahrzunehmen ist: die anfangs gelbe Lösung wird bald braun, bei längerem Stehen schmutzig grüngelb. Allmählich werden auch braun gefärbte Hydrolyseprodukte abgeschieden. Versuche, eine solche Lösung mit Permanganat zu titrieren, waren vergeblich, da der Endpunkt bei der Titrierung nicht festgestellt werden konnte.

Bei einer *neutralen* Lösung ist die Lichtreaktion etwas leichter zu verfolgen. Die Lösung wird unter Entweichen von Cyanwasserstoff sehr langsam zersetzt, wobei ihre Farbe durch Rotbraun wieder in Gelb, dann in Gelbbraun

und Rotviolett übergeht. Mit H_2SO_4 angesäuert kann die Lösung mit Permanganat titriert werden, und aus der titrierten Lösung scheidet sich Wolfram als weisses Wolframsäurehydrat ab. Da sich die Zersetzung sehr langsam vollzieht, so dass man eine Oxydation der Reaktionsprodukte zu befürchten hat, wurde auf eine quantitative Verfolgung der Reaktion verzichtet.

Am regelmässigsten verläuft die Reaktion in *alkalischen* Lösungen. Bei kleinem Gehalt an Alkali scheint die Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Alkalimenge zuzunehmen, bei grösserem Gehalt an Alkali scheint sie davon unabhängig zu sein. Die Farbe der Lösung geht allmählich durch Rotviolett in Blauviolett bis Blau über, und ein weiterer Farbenwechsel tritt dann nicht ein.

Für eine *quantitative* Untersuchung wurden 0.2048 g $K_4W(CN)_8 . 2aq$ in Wasser gelöst, mit 15 ccm 0.1-n NaOH versetzt und dann diese Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach etwa 4-stündigem Stehen wurde mit H_2SO_4 angesäuert und mit Permanganat titriert, wobei sich Wolfram als weisses Hydrat abschied.

0.2048 g Substanz verbrauchten 6.21 ccm $KMnO_4$ (1 ccm $KMnO_4 = 0.0007134$ g O), was einer Oxydationsstufe $WO_{2.21}$ entspricht.

Unter Einwirkung des Sonnenlichts wird also das komplexe Anion $W(CN)_8$ zersprengt, und die hierbei entstehenden blauen Lösungen verhalten sich bei der Titration mit Permanganat regelmässig.

Da es von Interesse sein dürfte, die bei dieser Zersetzung gebildeten Produkte etwas näher kennen zu lernen, wurde versucht, feste Substanzen aus der zersetzten Lösung zu isolieren. Zu diesem Zweck wurden 2 g $K_4W(CN)_8 . 2aq$ in 10 ccm Wasser gelöst, mit 1 g KOH versetzt und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nachdem die Lösung eine blaue Farbe angenommen hatte, wurde unter Kühlung festes KOH und dann etwas Alkohol zugegeben, wobei ein brauner kristallinischer Niederschlag abgeschieden wurde. Die Oxydierbarkeit dieser Substanz sowie Mangel an Material [$K_4W(CN)_8$] erlaubten keine nähere Untersuchung.

Wie im Kap. III gezeigt wird, erleidet auch die entsprechende Molybdänverbindung, $K_4Mo(CN)_8$, im Sonnenlicht eine analoge Zersetzung, und da aus den dort erhaltenen blauen Lösungen eine Verbindung $K_4MoO_2(CN)_4$ isoliert werden konnte, so ist es vielleicht möglich, auf diesem Wege eine diesem Molybdäncyanid analoge Wolframverbindung darzustellen. — Übrigens habe ich durch Behandlung von $K_3W_2Cl_9$ mit Cyankalium, Versetzen mit KOH und Ausfällen mit Alkohol eine ähnliche braune kristallinische Substanz isoliert, die mit Wasser blaue bis blauviolette Lösungen gab.

* * *

Nachdem meine Untersuchungen über die Cyanide vierwertigen Wolframs schon abgeschlossen waren, erschien eine Abhandlung von A. Rosenheim und E. Dehn über Wolframcyanide.[1] Durch elektrolytische Reduktion der 12-Wolfram-Kieselsäure von Marignac in konzentrierter Salzsäure, Abstumpfen der freien Säure mit Alkali und Versetzen mit Cyankalium erhielten sie eine Lösung, aus der Kadmiumsulfat einen gelben kristallinischen Niederschlag von nicht konstanter Zusammensetzung ausfällt. Durch Lösen dieses Niederschlages in konzentriertem Ammoniak erhielten sie eine Amminverbindung und aus dieser das einfache Kadmiumsalz, $Cd_2W(CN)_8 . 8H_2O$, durch dessen Zersetzung mit Kaliumkarbonat sie auch die Kaliumverbindung, $K_4W(CN)_8 . 2H_2O$, erhalten konnten. Nach ihrem Verhalten bei der Titration mit Permanganat werden diese Verbindungen für Derivate *5-wertigen* Wolframs gehalten und als eine *Abweichung von der Valenzregel* bezeichnet, was, wie aus meinen Untersuchungen erhellt, nicht zutrifft.

b. Spezieller Teil.

Bestimmung der Oxydationsstufe.

Ihrer Zusammensetzung nach sollten diese komplexen Cyanide Derivate vierwertigen Wolframs sein. Versucht

[1] Ber. **47**, 392 (1914).

man jedoch die Oxydationsstufe des Wolframs in gewöhnlicher Weise durch Titrieren mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zu bestimmen, so verläuft die Titrierung zwar sehr glatt: die anfangs gelbe Lösung wird immer schwächer gefärbt, bis sie ganz farblos erscheint, und der Endpunkt der Titration ist völlig scharf, aber es ergeben sich Werte der aufgenommenen Sauerstoffmenge, die exakt auf *fünfwertiges* Wolfram stimmen, d. h. *2 Atome Wolfram nehmen 1 Atom Sauerstoff auf;* dies selbstverständlich unter der Voraussetzung, dass Wolfram von Permanganat wirklich zu Wolframsäure oxydiert wird, was bei niederen Wolframverbindungen bisher stets gefunden wurde. Da aber das Vorhandensein fünfwertigen Wolframs sich mit der analytisch sichergestellten Formel $Me_4W(CN)_8 . xaq$ nicht in Einklang bringen liess, wurde zunächst untersucht, ob die Anwesenheit von Cyanionen allgemein eine störende Einwirkung auf die Titrierung niederer Wolframverbindungen mit Permanganat ausüben könnte. Zu diesem Zweck wurden 2 g $K_3W_2Cl_9$ in 100 ccm Wasser gelöst, je 10 ccm von dieser Lösung mit verschiedenen Mengen einer 0.2-norm. Cyankaliumlösung versetzt und unter Zusatz von Manganlösung mit Permanganat titriert:

$K_3W_2Cl_9$ in ccm	0.2-n. KCN in ccm	$KMnO_4$ in ccm
10	0	16.11
10	5	16.08
10	10	16.10
10	20	16.05

Aus den verbrauchten Permanganatmengen erhellt, dass die Cyanionen die Titrierung mit Permanganat *nicht wesentlich* stören.

Ein näheres Studium der Reaktion zwischen Permanganat und $K_4W(CN)_8$ machte es schon von vornherein sehr wahrscheinlich, dass dabei Wolfram nicht in Wolframsäure übergeführt wird. Es wurde nämlich erstens festgestellt, dass sich aus der mit Permanganat titrierten Lösung keine Wolframsäure abschied, wie es z. B. beim Titrieren der Wolframchloride stets der Fall ist, zweitens dass bei dem

Oxydationsprozesse kein Cyanwasserstoff wahrgenommen werden konnte.

Endlich gelang es, durch Fällen der mit Permanganat oxydierten Lösung mit Silbernitrat und Zersetzen des roten Niederschlages mit verschiedenen Chloriden, eine ganze Reihe Verbindungen vom Typus $Me_3W(CN)_8 . x$aq zu isolieren, die ihrer Zusammensetzung nach Derivate *fünfwertigen Wolframs* sind, was auch durch Erhitzung mit ammoniakalischer Silberlösung festgestellt werden konnte. Ihre Lösungen reduzieren Permanganat nicht. Es ist somit erwiesen, dass die Anomalie beim *Titrieren vierwertiger Wolframcyanide vom Typus* $Me_4W(CN)_8 . x$aq *mit Permanganat, wobei 2 Atome Wolfram nur 1 Atom Sauerstoff aufnehmen, auf die Bildung stark komplexer, fünfwertiger Wolframcyanide zurückzuführen ist, deren Lösungen gegen Oxydationsmittel, speziell Permanganat, sehr beständig sind.*

Es wurde ferner versucht, die Oxydationsstufe des Wolframs in diesen komplexen Cyaniden $[Me_4W(CN)_8 . x$aq$]$ mit ammoniakalischem Silbernitrat zu bestimmen. Da diese stark komplexen Verbindungen nur schwer zersetzt werden, wurde die Substanz mit ammoniakalischer Silberlösung im Einschmelzrohr 10—12 Stunden auf 140 bis 160° erhitzt. Die sich hierbei abspielende Reaktion kann schematisch, wie folgt, geschrieben werden:

$$W^{VI-x} + m\,Ag^{\cdot} = W^{VI} + x\,Ag + (m-x)\,Ag^{\cdot}.$$

Das ausgeschiedene Silber wurde mit heissem Ammoniak gewaschen, wobei stets etwas Silber in Lösung geht, und dies ist wohl wenigstens eine mitbeitragende Ursache, dass die erhaltenen Silbermengen stets etwas zu klein ausgefallen sind.

Aus den Versuchen [siehe unter $K_4W(CN)_8$] wurden für x in W^{VI-x} folgende Werte erhalten: $x_1 = 1.78$; $x_2 = 1.74$; $x_3 = 1.88$; $x_4 = 1.66$. Hieraus ergibt sich für n in WO_n $\left(n = \frac{VI - x}{2}\right)$: $n_1 = 2.11$; $n_2 = 2.13$; $n_3 = 2.06$; $n_4 = 2.17$.

Obwohl die Versuche keine gute Übereinstimmung

geben, zeigen sie doch, dass diese Verbindungen Derivate vierwertigen Wolframs sind.

Kaliumverbindung.

$K_4W(CN)_8 . 2H_2O$.

Die Darstellung dieser Verbindung, aus der alle unten beschriebenen Wolframcyanide erhalten wurden, ist im Laufe der Untersuchung, um zugleich eine möglichst gute Ausbeute und ein möglichst reines Rohprodukt zu bekommen, mehrfach verändert worden. Die Verbindung entsteht allgemein durch Einwirkung von Cyankalium auf Kaliumwolframchlorid, $K_3W_2Cl_9$, und die Versuche ergaben, dass die Reinheit sowie die Ausbeute der erhaltenen Substanz wesentlich von der Cyankaliumkonzentration und von der Erhitzungszeit bei der Darstellung abhängen. Ist die Cyankaliumkonzentration zu klein, so bilden sich während des Erwärmens leicht Hydrolyseprodukte, ist sie allzu gross, so wird das Rohprodukt beim Ausfällen mit Alkohol durch Chlorkalium und Cyankalium stark verunreinigt. Wird zu kurze Zeit erwärmt, so erhält man beim Zusatz von Alkohol ein öliges Produkt, erhitzt man dagegen zu lange, so bilden sich grössere Mengen anderer Cyanide, welche die Ausbeute verringern und das Rohprodukt verunreinigen. Zur Darstellung wurde mit gutem Resultat folgende Methode verwendet.

20 g Kaliumwolframchlorid werden in 150 ccm ausgekochtem, kaltem Wasser gelöst und auf dem Wasserbade mit 65 g pulverisiertem Cyankalium versetzt, wobei die grüne Farbe der Lösung in Rot übergeht. Das Cyankalium muss anfangs sehr vorsichtig und unter Umschütteln zugegeben werden, sonst scheidet sich leicht $K_3W_2Cl_9$ aus. Am zweckmässigsten ist es, alles Cyankalium in 5 bis 10 Minuten zuzusetzen. Die Lösung wird dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich eine reichliche Kristallmenge abscheidet, die zum grössten Teil aus Chlorkalium und daneben aus einer braun gefärbten, löslichen, leicht oxydierbaren Substanz besteht.

Am zweckmässigsten ist es, wenn diese Kristallabscheidung nach ca. $1\,^1/_2$ stündigem Erwärmen eintritt. Die ausgeschiedene Kristallmasse wird von der noch heissen Lösung schnell filtriert, scharf abgesaugt und mit einigen Tropfen kalten Wassers gewaschen, jedoch nur so lange das ablaufende Filtrat eine rein rotgelbe Farbe beibehält. Das Filtrat wird nun auf 130—135 ccm verdünnt, ein wenig — doch nicht bis auf Zimmertemperatur — abgekühlt, vorsichtig unter Umschütteln mit 20—25 ccm 95 %-igem Alkohol versetzt und dann mit Eis-Kochsalz kräftig gekühlt. Es scheidet sich dabei bald die Kaliumverbindung in hellgelben, glänzenden Kristallschuppen ab. Wenn sich nach einer Stunde eine reichliche Menge des Salzes abgeschieden hat, wird die Lösung vorsichtig noch mit 10—15 ccm Alkohol versetzt und dann 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Dann wird filtriert und mit 80 %-igem heissem Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt stellt ein rein hellgelbes Kristallpulver dar. Ausbeute 60—70 % der auf Wolfram berechneten.

Die Kristalle sind in Wasser sehr leicht löslich und lassen sich daraus kaum umkristallisieren. Wird eine wässerige Lösung mit Alkohol, am besten in der Kälte, versetzt, so erhält man die Verbindung in kleinen, hellgelben Kristallschuppen, was mit sehr geringem Substanzverlust verbunden ist. Übrigens lässt sich die Verbindung aus verdünnter Cyankaliumlösung leicht umkristallisieren.

Zur Reinigung wird daher am besten die Verbindung zweimal aus ihrer wässerigen Lösung (1 g Substanz auf 2 ccm Wasser) durch allmähliches Versetzen mit ihrem gleichen Volumen Alkohol in der Kälte ausgefällt, dann ein- bis zweimal aus verdünnter Cyankaliumlösung umkristallisiert. Zu diesem Zweck wurden z. B. 25 g Substanz in einer heissen Lösung von 4 g KCN in 25—30 ccm Wasser gelöst, die Lösung bis zur beginnenden Kristallabscheidung eingeengt, auf 0° gekühlt und in der Kälte der Kristallisation überlassen. Um die Substanz völlig von Cyankalium zu befreien, wird sie noch einmal aus wässeriger Lösung mit Alkohol gefällt.

Aus Alkohol gefällt, ist Kaliumwolframcyanid ein hellgelbes, aus dünnen Tafeln bestehendes Kristallpulver. Aus Cyankaliumlösung in obiger Weise erhalten, haben die Kristalle schwache Safranfarbe. Lässt man eine Cyankaliumlösung der Verbindung langsam verdunsten, erhält man grosse, wohlausgebildete, gelbrote Kristalle.

Die Verbindung ist an der Luft beständig. Über Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen auf 110—115° verliert sie zwei Moleküle Kristallwasser. In Wasser ist sie sehr leicht löslich: 10 ccm Wasser lösen bei 18° ca. 13—14 g Salz.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit konzentrierter Salpetersäure mehrmals eingedampft, bei 130° getrocknet, die Wolframsäure aufs Filter genommen und mit 7 %-iger heisser Salpetersäure gewaschen, das Filtrat aufs neue eingedampft und in derselben Weise behandelt und aus dem letzten Filtrate K als K_2SO_4 bestimmt.

Das Wasser wurde durch Trocknen bei 110—115°, der Stickstoff nach Dumas, und endlich die Oxydationsstufe des Wolframs, wie oben beschrieben, bestimmt.

0.3642 g Substanz: 0.1439 g WO_3 und 0.2198 g K_2SO_4.
0.2031 g Substanz: 34.2 ccm N (18.5°; 743 mm).
0.7364 g Substanz: 0.0449 g H_2O (110—115°).
0.2012 g Substanz: verbrauchten 3.78 ccm $KMnO_4$[1].
0.4630 g Substanz: 0.1521 g Ag — 0.6457 g Substanz: 0.2074 g Ag.
0.8322 g Substanz: 0.2888 g Ag — 0.4220 g Substanz: 0.1293 g Ag.

Ber. für $K_4W(CN)_8 . 2H_2O$:		Gefunden:
W	= 31.48	31.34
K	= 26.76	27.08
N	= 19.18	19.28
H_2O	= 6.16	6.10
Zur Oxydation des Wolframs W^{IV}—W^{V}: O	= 1.37	1.34

Aus der Wertigkeitsbestimmung mit Silberlösung ergeben sich für x in W^{VI-x} folgende Werte: $x_1 = 1.78$; $x_2 = 1.74$; $x_3 = 1.88$; $x_4 = 1.66$; woraus für n in $WO_n \left(= \frac{VI - x}{2}\right)$: $n_1 = 2.11$; $n_2 = 2.13$; $n_3 = 2.06$; $n_4 = 2.17$.

[1] 1 ccm $KMnO_4$ entspricht in allen diesen Versuchen 0.0007134 g O.

Silberverbindung.

$Ag_4W(CN)_8$.

Eine verdünnte, etwas schwefelsaure Lösung von 5 g $K_4W(CN)_8$ wird mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, wobei sich ein schwerer, hellgelber Niederschlag abscheidet. Dieser wird in einem grossen Becher unter Ausschluss des Tageslichts 8—10mal mit Wasser dekantiert, aufs Filter genommen, völlig mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine Reaktion auf Silber oder Schwefelsäure gibt, und dann unter andauerndem sorgfältigem Ausschliessen des Sonnenlichts zweckmässigerweise auf Ton getrocknet. Man erhält so die Verbindung als ein hellgelbes, amorphes Pulver, das sowohl in Wasser als auch in Säuren ganz unlöslich ist. In heissem konzentriertem Ammoniak ist sie unter Bildung eines Amminsalzes mit gelber Farbe löslich. In trockenem Zustande und vor Tageslicht geschützt ist die Verbindung völlig beständig, dem Sonnenlicht ausgesetzt wird sie aber in ein braunes Pulver verwandelt, das von Chloriden nur schwer zersetzt wird.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt und Silber als Chlorsilber bestimmt. Das Filtrat wurde mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft, die sich hierbei abscheidende Wolframsäure in verdünntem Kaliumhydroxyd gelöst und nach Neutralisation mit HNO_3 Wolfram als Merkurowolframat gefällt und als WO_3 gewogen.

0.3531 g Substanz: 0.0988 g WO_3 und 0.2452 g AgCl.
0.2710 g Substanz: 32.3 ccm N (17°; 751 mm).

Ber. für $Ag_4W(CN)_8$:	Gefunden:
W = 22.34	22.19
Ag = 52.39	52.26
N = 13.61	13.86

Silberamminverbindung.

$[AgNH_3]_4W(CN)_8$.

Durch Behandlung der oben beschriebenen amorphen Silberverbindung mit konzentriertem NH_3 erhält man eine hellgelbe Lösung, aus der sich beim Kühlen eine Amminverbindung abscheidet. Am besten wird die Silberamminverbindung, wie folgt, dargestellt. 4 g $AgNO_3$ werden in 20 ccm konzentriertem NH_3 gelöst und mit einer Lösung von 2 g $K_4W(CN)_8$ in 2 ccm Wasser versetzt, wobei sich sofort ein hellgelber, feinkristallinischer Niederschlag abscheidet. Die Reaktionsmischung wird mit konzentriertem NH_3 vorsichtig überschichtet und einige Stunden in der Kälte stehen gelassen. Dann wird filtriert, mit etwas konzentriertem NH_3 gewaschen, zwischen Filtrierpapier getrocknet und zur Analyse sofort abgewogen.

In Ammoniakatmosphäre und vor Tageslicht geschützt ist die Verbindung beständig. Dem Sonnenlicht ausgesetzt nehmen die Kristalle eine gelbrote bis rote Farbe an. An der Luft sowie über Ätzkali verlieren sie langsam Ammoniak; so gaben 0.3743 g Substanz in 24 Stunden 0.0155 g $NH_3 = 4.14\ \%$ über KOH ab. Auch bei der Behandlung mit Wasser oder schneller mit verdünnten Säuren gibt die Verbindung Ammoniak ab. Von Salzsäure und Chloriden wird sie in Chlorsilber und wolframcyanwasserstoffsaure Salze zerlegt.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit Salzsäure zersetzt, Silber und Wolfram wie bei der vorigen Verbindung bestimmt. Ammoniak wurde durch Destillation mit NaOH, Aufnehmen in 0.1-norm. Salzsäure und Zurücktitrieren mit 0.1-n NaOH bestimmt.

0.3120 g Substanz: 0.0802 g WO_3 und 0.2002 g AgCl.
0.2031 g Substanz: 33.5 ccm N (19.5°; 755 mm).
0.4073 g Substanz: 18.61 ccm 0.1-n HCl (= 0.0317 g NH_3).

Ber. für $[AgNH_3]_4W(CN)_8$:	Gefunden:
W = 20.63	20.39
Ag = 48.39	48.29
NH_3 = 7.64	7.78
N = 18.85	19.12

Natriumverbindung.

$Na_4W(CN)_8 . 2^1/_2 H_2O$.

Wie die meisten übrigen unten beschriebenen löslichen Wolframcyanide wird diese Verbindung aus dem oben erwähnten Silbersalz dargestellt. Zu diesem Zwecke wird der aus $K_4W(CN)_8$ mit Silbernitrat in schwefelsaurer Lösung erhaltene Niederschlag (siehe oben) sorgfältig ausgewaschen, durch oberflächliches Trocknen mit Filtrierpapier möglichst vollständig vom Waschwasser befreit und dann mit einer konzentrierten Chlornatriumlösung behandelt. Wenn ein Überschuss von Silbersalz zugesetzt und die gelbe Flüssigkeit klar geworden ist, wird von Chlorsilber abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Abscheidung kleiner gelber Kristalle eingeengt. Dann wird auf 0° gekühlt und in der Kälte der Kristallisation überlassen. Sehr langsam scheiden sich aus der zähflüssigen Lösung kleine gelbe Kristalle ab, die von Mutterlauge scharf abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet werden.

In trockener Luft sind die Kristalle beständig, in feuchter Luft nehmen sie Wasser auf und zerfliessen. Die Verbindung ist in Wasser überaus leicht löslich und kann nur durch sehr starkes Einengen und nachfolgende Kühlung aus ihrer Lösung isoliert werden. Versucht man das Salz durch Alkohol auszufällen, so teilt sich die Lösung in zwei Schichten: eine obere, wässerig alkoholische, die farblos ist und sehr wenig Substanz enthält, und eine untere, sehr konzentrierte, gelbrote, wässerige, die den grössten Teil der Verbindung enthält. Es gelingt auch nicht, die Natriumverbindung aus Cyannatriumlösung umzukristallisieren.

Die Verbindung kann auch in folgender Weise dargestellt werden. Eine alkoholische Lösung von NaOH (95 % Alkohol) wird unter sehr starkem Kühlen mit einer Lösung der Wolframcyanwasserstoffsäure in absolutem Alkohol neutralisiert. Es scheidet sich dabei die Verbindung in kleinen gelben Kristallen beinahe quantitativ

ab. Die durch die beiden Methoden dargestellten Verbindungen haben, wie die Analysen zeigen, dieselbe Zusammensetzung. I ist die aus Silbersalz, II die aus $H_4W(CN)_8 . 6\,aq$ erhaltene Substanz.

I. 0.4135 g Substanz: 0.1799 g WO_3 und 0.2258 g Na_2SO_4.
0.4523 g Substanz: 0.0400 g H_2O.
0.2110 g Substanz: 3.28 ccm $KMnO_4$.
0.3617 g Substanz: 0.1357 g Ag.

II. 0.2347 g Substanz: 0.1024 g WO_3 und 0.1271 g Na_2SO_4.
0.3611 g Substanz: 0.0311 g H_2O.

Ber. für $Na_4W(CN)_8 . 2^1/_2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
	W = 34.77	34.50	34.60
	Na = 17.39	17.68	17.53
	H_2O = 8.51	8.84	8.61
Zur Oxydation W^{IV}—W^V:	O = 1.51	1.44	—

Die ausgeschiedene Silbermenge gibt für x in W^{VI-x} $x = 1.84$, woraus n in $WO_n = \frac{VI-x}{2}$: $n = 2.08$.

Ammoniumverbindung.

$(NH_4)_4W(CN)_8$.

Man erhält sie am besten durch Neutralisation einer Lösung der freien Säure in absolutem Alkohol mit konzentriertem Ammoniak in der Kälte. Die Verbindung scheidet sich dabei in grossen glänzenden Kristallschuppen ab. Sie sind in der Luft beständig und verändern sich, selbst bei 12-stündigem Stehen über Schwefelsäure, nicht. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich, die Lösungen reagieren gegen Lackmus neutral, sind aber weniger beständig als die der übrigen Alkalimetalle. Bei längerem Stehen oder schneller beim Verdunsten in der Hitze verliert die Lösung Ammoniak und reagiert sauer.

Über KOH sowie über H_2SO_4 gibt die Verbindung kein Wasser ab, auch nicht beim Erhitzen auf 60°; bei höherer Temperatur beginnt sie sich zu zersetzen.

Zur Analyse wurde mehrmals mit konzentrierter HNO_3 eingedampft, Wolfram nach Lösung der Wolframsäure in KOH und Neutralisation mit Salpetersäure als Merkurowolframat gefällt und als WO_3 gewogen. Ammoniak wurde wie vorher durch Destillation bestimmt.

0.2431 g Substanz: 0.1212 g WO_3.
0.3045 g Substanz: 28.07 ccm 0.1-n HCl (= 0.0478 g NH_3).
0.1943 g Substanz: 40.86 ccm N (20.5°; 752 mm).
0.2610 g Substanz: 6.22 ccm $KMnO_4$.

	Ber. für $(NH_4)_4W(CN)_8$:	Gefunden:
	W = 39.64	39.54
	NH_3 = 15.54	15.70
	N = 24.14	24.20
Zur Oxydation W^{IV}—W^V:	O = 1.72	1.70

Rubidiumverbindung.

$Rb_4W(CN)_8.3H_2O$.

Wird in ganz derselben Weise wie die Natriumverbindung durch Umsetzung des Silbersalzes mit Rubidiumchlorid gewonnen. Nach Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation scheidet sich beim Kühlen eine reichliche Menge kleiner, hellgelber Kristalle ab. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich, jedoch weniger leicht als die Kalium-, Natrium- und Ammoniumverbindungen, und kann aus Wasser entweder durch Eindampfen oder durch Ausfällen mit Alkohol umkristallisiert werden. Durch Ausfällen mit Alkohol wurde einmal ein Salz mit $2^1/_2$ Mol. Wasser erhalten. Bei 110° getrocknete Substanz nimmt in der Luft nur $2^1/_2$ Mol. Wasser wieder auf.

0.3643 g Substanz: 0.1079 g WO_3 und 0.2450 g Rb_2SO_4.
0.6839 g Substanz: 0.0456 g H_2O.
0.2472 g Substanz: 3.64 ccm $KMnO_4$.

	Ber. für $Rb_4W(CN)_8.3H_2O$:	Gefunden:
	W = 23.35	23.49
	Rb = 43.38	43.05
	H_2O = 6.86	6.67
Zur Oxydation W^{IV}—W^V:	O = 1.02	1.05

Cäsiumverbindung.

$Cs_4W(CN)_8$.

Wird durch Neutralisation der Wolframcyanwasserstoffsäure mit Cäsiumhydroxyd oder Cäsiumkarbonat erhalten. Das Silbersalz setzt sich mit Cäsiumchlorid nur unvollständig um. Zur Darstellung geht man entweder von der freien Säure aus, oder man bereitet sich durch Zersetzen des Silbersalzes mit einer zur völligen Umsetzung nicht hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure eine wässerige Lösung der Säure. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung der Säure wird mit Cs_2CO_3 (CsOH) neutralisiert, bis zur beginnenden Kristallabscheidung eingedampft, gekühlt und der Kristallisation überlassen. Auch kann man eine konzentrierte Lösung mit Alkohol überschichten und in der Kälte kristallisieren lassen. In beiden Fällen erhält man das Salz in kleinen hellgelben Kristallen, die sich beim Stehen über H_2SO_4 sowie beim Erhitzen auf 110° als wasserfrei erwiesen. In Wasser sind sie leicht löslich, und diese Lösungen sind beständig.

0.4320 g Substanz: 0.1082 g WO_3 und 0.3391 g Cs_2SO_4.
0.2135 g Substanz: 22.6 ccm N (17°; 751 mm).
0.3145 g Substanz: 3.61 ccm $KMnO_4$.

	Ber. für $Cs_4W(CN)_8$:	Gefunden:
	W = 19.93	19.86
	Cs = 57.54	57.62
	N = 12.14	12.31
Zur Oxydation W^{IV}—W^{V}:	O = 0.87	0.82

Thalliumverbindung.

$Tl_4W(CN)_8$.

Man erhält diese Verbindung leicht durch direkte Umsetzung des Kaliumsalzes mit Thallonitrat. Zu einer warmen wässerigen Lösung von $4^1/_2$ Mol. Thallonitrat wird eine ziemlich konzentrierte Lösung von 1 Mol. $K_4W(CN)_8$ zugesetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung

in langen, hellgelben Nadeln ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton gepresst wurden. Die Verbindung ist an der Luft beständig und gibt bei 115° kein Kristallwasser ab. Dem Sonnenlicht ausgesetzt nehmen die Kristalle einen gelbroten Farbenton an. In kaltem Wasser sind sie schwer, in heissem Wasser dagegen etwas leichter löslich und können daraus umkristallisiert werden. Aus einer wässerigen Lösung wird Thallium quantitativ durch Jodammonium als TlJ abgeschieden. — Zur Analyse wurde daher Thallium als Jodur mit Jodammonium gefällt und gewogen. Im Filtrate wurde wie vorher Wolfram als Merkurowolframat gefällt und als WO_3 bestimmt.

I. 0.2214 g Substanz: 0.0418 g WO_3 und 0.2412 g TlJ.
II. 0.4461 g Substanz: 0.0863 g WO_3 und 0,4879 g TlJ.

Ber. für $Tl_4W(CN)_8$:	Gefunden:	
	I.	II.
W = 15.23	14.97	15.34
Tl = 67.54	67.16	67.42

Magnesiumverbindung.

$Mg_2W(CN)_8.6H_2O$.

Wird in analoger Weise wie die Natrium- und die Rubidiumverbindung durch Umsetzung des Silbersalzes, $Ag_4W(CN)_8$, mit einer konzentrierten Magnesiumchloridlösung dargestellt. Die so erhaltene Lösung des Magnesiumwolframcyanids wird am besten über H_2SO_4 verdunstet. Bei starkem Einengen scheiden sich aus der zähflüssigen Lösung langsam kleine Kristalle ab. Die Kristallisation vollzieht sich besser, wenn die über H_2SO_4 bis zur Sirupkonsistenz eingeengte Lösung auf dem Wasserbade ein wenig erwärmt und dann schnell unter Umrühren abgekühlt wird.

Die Kristalle sind in Wasser überaus leicht löslich; die wässerigen Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig; in der Hitze werden sie allmählich zersetzt.

Zur Analyse wurde Magnesium nach der verbesserten[1] Methode von SCHAFFGOTT[2] aus alkoholischer Lösung als Magnesiumammoniumkarbonat abgeschieden und als MgO gewogen. Nach Verdunsten des Alkohols wurde mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft, die Wolframsäure in KOH gelöst und nach Neutralisation mit HNO_3 als Merkurowolframat gefällt und als WO_3 gewogen. Das Kristallwasser wurde bei 110—115° bestimmt.

0.4651 g Substanz: 0,1959 g WO_3 und 0.0650 g MgO.
0.5276 g Substanz: 0.1044 g H_2O.
0.2159 g Substanz: 4.15 ccm $\frac{n}{2}$ $KMnO_4$.

Ber. für $Mg_2W(CN)_8.6H_2O$:	Gefunden:
W = 33.53	33.40
Mg = 8.86	8.43
H_2O = 19.70	19.79
Zur Oxydation W^{IV}—W^{V}: O = 1.46	1.37

Kalciumverbindung.

$Ca_2W(CN)_8.8H_2O$.

Zur Darstellung wird eine möglichst konzentrierte Chlorkalciumlösung wie vorher mit Silberwolframcyanid versetzt, und die so erhaltene Lösung auf dem Wasserbade so schnell wie möglich eingeengt. Es tritt hierbei eine geringe Zersetzung unter Abscheiden eines weissen Niederschlages ein. Dieser wird abfiltriert und die Lösung bis zu beginnender Kristallisation eingedampft. Beim Kühlen auf 0° erstarrt die ganze Lösung zu einem hellgelben Kristallbrei. Dieser wird mit einigen Tropfen Wasser umgerührt und zur Kristallisation einige Stunden stehen gelassen. Dann werden die Kristalle abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

In trockener Luft ist die Verbindung längere Zeit beständig. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, ihre wässerige Lösung ist aber nicht einmal bei gewöhnlicher

[1] GOOCH und EDDY, Z. anorg. Chem. 58, 427 (1908).
[2] Pogg. Ann. 104, 482 (1858).

Temperatur beständig; so hatte sich schon nach 24 Stunden ein weisser Niederschlag abgeschieden. Dieser war in heisser konzentrierter Salzsäure mit blauer Farbe löslich, und aus dieser Lösung wurde beim Stehen in der Luft oder beim Zusatz von etwas Salpetersäure gelbe Wolframsäure abgeschieden. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt diese Zersetzung schneller ein. Hat man jedoch infolge der Darstellungsweise eine sehr konzentrierte Lösung der Verbindung bekommen und nach dem Eindampfen beinahe bis zur Kristallisation dieselbe von den ausgeschiedenen Zersetzungsprodukten filtriert, so erhält man eine einheitliche Verbindung, die sich in Wasser völlig klar mit gelber Farbe löst.

Zur Analyse wurde Kalcium als Oxalat gefällt und als CaO gewogen, Wolfram als Merkurowolframat abgeschieden und als WO_3 gewogen, und das Wasser bei 110—115° bestimmt. So getrocknete Substanz nimmt in der Luft ihr Wasser wieder auf.

I. 0.3361 g Substanz: 0.1254 g WO_3 und 0.0599 g CaO.
0.2001 g Substanz: 31.5 ccm N (20.5°; 756 mm).
0.6358 g Substanz: 0.1488 g H_2O.
II. 0.4820 g Substanz: 0.1811 g WO_3 und 0.0870 g CaO.
0.4163 g Substanz: 0.0970 g H_2O.

Ber. für $Ca_2W(CN)_8.8H_2O$:	Gefunden:	
	I.	II.
W = 29.85	29.59	29.80
Ca = 13.00	12.74	12.90
N = 18.18	18.21	—
H_2O = 23.38	23.40	23.30

Strontiumverbindung.

$Sr_2W(CN)_8.8$ oder $9H_2O$.

Wird aus dem Silbersalz und Strontiumchlorid in völlig analoger Weise wie das oben beschriebene Kalciumwolframcyanid dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in kleinen hellgelben Tafeln, die sehr leicht löslich sind. Ihre wässerigen Lösungen sind noch unbeständiger als die

der Kalciumverbindung. Das Wasser wurde durch Erhitzen auf 110—115° bestimmt. Bisweilen habe ich auch ein Salz mit 9 Mol. Wasser (II) erhalten. Dieses ist möglicherweise das bei gewöhnlicher Temperatur stabile Salz.

Strontium wurde als Karbonat gefällt und als $SrSO_4$ gewogen.

I. 0.3621 g Substanz: 0.1169 g WO_3 und 0.1845 g $SrSO_4$.
0.4472 g Substanz: 0.0922 g H_2O.
II. 0.3266 g Substanz: 0.1044 g WO_3 und 0.1644 g $SrSO_4$.
0.3954 g Substanz: 0.0870 g H_2O.

Ber. für $Sr_2W(CN)_8$:		Gefunden:	
$+ 8 H_2O$.	$+ 9 H_2O$.	I.	II.
W = 25.86	25.22	25.60	25.35
Sr = 24.63	24.03	24.31	24.01
H_2O = 20.62	22.23	20.62	22.00

Bleiverbindung.

$Pb_2W(CN)_8 . 4 H_2O$.

Versuche, die Verbindung durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit essigsaurem Bleioxyd zu erhalten, scheiterten daran, dass dieselbe in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Sie wurde daher in derselben Weise wie die übrigen löslichen Wolframcyanide dargestellt. Zu diesem Zweck wurde $PbCl_2$ mit ausgekochtem, kaltem Wasser ausgerührt (1 g $PbCl_2$ auf 5 ccm Wasser), mit überschüssigem Silbersalz versetzt, und die Reaktionsmischung eine Stunde kräftig geschüttelt. Die obenstehende gelbe Lösung wurde dann vom Chlorsilber abfiltriert, auf 0° gekühlt und vorsichtig mit Alkohol überschichtet. Die Verbindung scheidet sich dabei allmählich in kleinen glänzenden gelben Kristallnadeln ab, die zu sternförmigen Figuren gruppiert sind. Bei 110—115° geben sie ihr Kristallwasser leicht ab. Die Verbindung ist in Wasser löslich, die Lösungen sind jedoch nicht längere Zeit beständig.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit $(NH_4)_2CO_3$ behandelt, Blei als PbO und Wolfram als WO_3 bestimmt.

0.4831 g Substanz: 0.1271 g WO_3 und 0.2447 g PbO.
0.5174 g Substanz: 0.0429 g H_2O.

Ber. für $Pb_2W(CN)_8.4H_2O$:	Gefunden:
W = 20.95	20.87
Pb = 47.16	47.02
H_2O = 8.20	8.29

Manganverbindung.

$Mn_2W(CN)_8.8H_2O$.

Eine konzentrierte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge $MnSO_4$ in ausgekochtem, kaltem Wasser wurde mit einer konzentrierten Lösung von $K_4W(CN)_8$ versetzt. Die Manganverbindung scheidet sich bald in kleinen, länglichen, hellgelben Tafeln ab, die in Wasser sowie in Säuren völlig unlöslich sind. Mit Alkalikarbonaten setzt sich die Verbindung in Mn-Karbonat und das entsprechende Alkalisalz der Wolframcyanwasserstoffsäure um.

Sie gibt ihr Kristallwasser sehr schwer ab. So werden bei 125—130° nur 7 Mol. Wasser abgegeben. Bei weiterem Erhitzen auf 145—150° verliert sie zwar mehr an Gewicht, beginnt aber gleichzeitig sich zu zersetzen. Da die Analysen, vor allem die Wolframbestimmungen, besser auf ein Salz mit 8 Mol. H_2O stimmen, ist es sehr wahrscheinlich, dass $Mn_2W(CN)_8$, analog der von Rosenheim dargestellten Molybdänverbindung $Mn_2Mo(CN)_8 . 8$ aq,[1] 8 Mol. Wasser enthält, von denen 1 H_2O sehr fest gebunden ist.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Kaliumkarbonat zersetzt, das Mangankarbonat als Sulfid gefällt und als $MnSO_4$ gewogen. Wolfram wurde wie gewöhnlich als Merkurowolframat gefällt und als WO_3 gewogen.

---

[1] Z. anorg. Chem. 65, 166 (1909).

I. 0.3441 g Substanz: 0.1228 g WO_3 und 0.1632 g $MnSO_4$.
0.2011 g Substanz: 30.6 ccm N (18.5°; 747 mm).
0.6830 g Substanz: 0.1374 g H_2O.

II. 0.4173 g Substanz: 0.1501 g WO_3 und 0.1927 g $MnSO_4$.
0.4367 g Substanz: 0.0880 g H_2O.

	Ber. für $Mn_2W(CN)_8$:		Gefunden:	
	I.	II.	I.	II.
	+ 8 H_2O	+ 7 H_2O		
W	= 28.44	29.30	28.30	28.53
Mn	= 17.00	17.49	17.25	16.80
N	= 17.35	17.85	17.51	—
H_2O	= 22.31	20.08	20.12	20.15

Kadmiumverbindungen.

a) $Cd_2W(CN)_8 . 8 H_2O$.

Diese Verbindung wurde auch von Rosenheim und Dehn durch Behandlung des Kadmiumamminsalzes mit 1 %-iger Schwefelsäure erhalten. Ich habe die Verbindung durch Umsetzung von $K_4W(CN)_8$ mit Kadmiumsulfat bekommen. Wird eine heisse Kadmiumsulfatlösung (1 g $CdSO_4$ auf 20 ccm H_2O) mit einer Lösung von $K_4W(CN)_8$ versetzt, so scheidet sich sofort ein hellgelber, kristallinischer Niederschlag ab. Nach längerem Stehen wird filtriert und die Verbindung mit Wasser ausgewaschen. In Wasser ist sie so gut wie unlöslich, in verdünnter Salzsäure aber etwas löslich. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, werden die gelben Kristalle oberflächlich rot, ohne dass eine Gewichtsveränderung wahrgenommen werden konnte. Beim Erhitzen verlieren sie die rote Farbe und werden wieder gelb. Doch wurde diese Farbenveränderung sowohl bei der kristallwasserhaltigen als bei der auf 120° getrockneten Substanz festgestellt. Bei 125° verliert die Verbindung analog dem Mangansalz nur 7 Mol. H_2O; die Analysen, vor allem die Kadmiumbestimmung, weisen jedoch deutlich auf ein Salz mit 8 H_2O hin. Mit Alkalikarbonaten setzt sich die Verbindung vollständig in Kadmiumkarbonat und das entsprechende Alkalisalz der

Wolframcyanwasserstoffsäure um. Diese Methode haben Rosenheim und Dehn zur Darstellung des Kaliumsalzes $K_4W(CN)_8 . 2\,aq$ verwendet. In konzentriertem Ammoniak löst sich die Verbindung unter Bildung von Amminverbindungen (siehe unten) leicht.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit K_2CO_3 zersetzt, das Kadmiumkarbonat in H_2SO_4 gelöst, Kadmium als Sulfid gefällt und nach Lösung in Salzsäure als Sulfat gewogen. Wolfram wurde als Merkurowolframat gefällt und als WO_3 gewogen.

I. 0.4531 g Substanz: 0.1372 g WO_3 und 0.2493 g $CdSO_4$.
0.1846 g Substanz: 23.7 ccm N (20°; 756 mm).
0.6530 g Substanz: 0.1110 g H_2O.

II. 0.3971 g Substanz: 0.1218 g WO_3 und 0.2192 g $CdSO_4$.
0.4521 g Substanz: 0.0771 g H_2O.

	Ber. für $Cd_2W(CN)_8$:		Gefunden:	
	I.	II.	I.	II.
	$+ 8\,H_2O$	$+ 7\,H_2O$		
W	= 24.18	24.76	24.02	24.33
Cd	= 29.54	30.26	29.67	29.76
N	= 14.73	15.09	14.89	—
H_2O	= 18.94	16.97	17.00	17.05

b) $[Cd(NH_3)_2]_2W(CN)_8 . 2\,H_2O$.

Wird das Kadmiumsalz mit heissem konzentriertem Ammoniak behandelt, so entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich beim Kühlen gelbe Kristalle eines Amminsalzes reichlich abscheiden. Nach dem Trocknen wurden diese in der Luft bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Es bildet sich nämlich zuerst ein ammoniakreicheres Amminsalz, das aber beim Stehen in der Luft NH_3 verliert, und in eine luftbeständige Verbindung mit $2\,NH_3$-Molekülen auf jedes Cd-Atom übergeht. Über KOH gibt die Verbindung ihr Kristallwasser leicht und ohne Ammoniakverlust ab. Bei Behandlung mit verdünnten Säuren verliert sie NH_3, und Rosenheim konnte auf diese Weise das Kadmiumsalz $Cd_2W(CN)_8 . 8\,H_2O$ erhalten.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit K_2CO_3 zersetzt, Kadmium und Wolfram wie vorher bestimmt. Ammoniak wurde durch Destillation wie bei der Silberamminverbindung bestimmt.

0.3641 g Substanz: 0.1161 g WO_3 und 0.2097 g $CdSO_4$.
0.2317 g Substanz: 13.07 ccm 0.1-n HCl (= 0.0223 g NH_3).
0.5941 g Substanz: 0.0300 g H_2O (über KOH).

Ber. für $[Cd(NH_3)_2]_2W(CN)_8 . 2\,H_2O$:	Gefunden:
W = 25.52	25.29
Cd = 31.18	31.05
NH_3 = 9.48	9.61
H_2O = 5.00	5.05

c) $[Cd(NH_3)_3]_2W(CN)_8 . 2\,H_2O$.

Wird die obige Verbindung in Ammoniakatmosphäre aufbewahrt, so nimmt sie schnell noch 2 Mol. NH_3 auf und geht, ohne ihren Wassergehalt zu verändern, in eine Verbindung $[Cd(NH_3)_3]_2W(CN)_8 . 2\,aq$ über. Diese ist auch das erste Produkt, das durch Behandlung der Kadmiumverbindung mit konzentriertem NH_3 oben erhalten wurde, wie Rosenheim und Dehn gefunden haben. Diese Verbindung ist jedoch nicht beständig, sondern gibt allmählich 2 Mol. NH_3 ab. In Ammoniakatmosphäre ist sie aber beliebig lange haltbar und gibt über KOH in Ammoniakatmosphäre 2 Mol. Wasser ab.

0.5672 g Substanz: 0.0277 g H_2O.
0.2318 g Substanz: 18.24 ccm 0.1-n HCl.

Ber. für $[Cd(NH_3)_3]_2W(CN)_8 . 2\,H_2O$:	Gefunden:
NH_3 = 13.53	13.40
H_2O = 4.77	4.88

Zinkverbindungen.

a) $Zn_2W(CN)_8 . 4\,H_2O$.

Beim Versetzen einer heissen, schwach schwefelsauren Zinksulfatlösung mit einer Lösung von $K_4W(CN)_8$ erhält

man einen gelbweissen, überaus feinkristallinischen Niederschlag, der sich nach wochenlangem Stehen in gelbe, aus dünnen Tafeln bestehende, grössere Kristalle umwandelt. Diese sind in der Luft beständig und geben bei 130° ihr Kristallwasser völlig ab. In Wasser sowie in Säuren sind sie unlöslich. In Ammoniak werden sie unter Bildung einer Amminverbindung gelöst. Von Kaliumkarbonat wird die Verbindung zersetzt, es schied sich aber bei dieser Behandlung nicht alles Zink als Karbonat ab, etwas Zink blieb immer in der Lösung.

Zur Analyse wurde daher die Verbindung mit K_2CO_3 zersetzt, das Zinkkarbonat abfiltriert, das Filtrat mehrmals mit konzentrierter HNO_3 eingedampft, die ausgeschiedene Wolframsäure aufs Filter genommen, das Filtrat noch zweimal in derselben Weise mit HNO_3 behandelt, und im letzten Filtrate das in der Lösung zurückgebliebene Zink als Sulfid gefällt. Die beiden Zinkniederschläge wurden in Salzsäure gelöst und Zink als $Zn_2P_2O_7$ bestimmt.

0.4119 g Substanz: 0.1615 g WO_3 und 0.2089 g $Zn_2P_2O_7$.
0.6371 g Substanz: 0.0764 g H_2O (bei 130°).

Ber. für $Zn_2W(CN)_8 . 4\,H_2O$:	Gefunden:
W = 30.93	31.10
Zn = 21.98	21.75
H_2O = 12.11	11.99

b) $[Zn(NH_3)_3]_2W(CN)_8$.

Wird das obige Zinksalz in heissem konzentriertem NH_3 gelöst, so scheidet sich beim Kühlen eine Zinkamminverbindung ab, die zwischen Filtrierpapier gepresst und möglichst schnell zur Analyse abgewogen wurde. In der Luft verliert die Verbindung in kurzer Zeit alles NH_3, in Ammoniakatmosphäre ist sie beständig, und über KOH in NH_3-Atmosphäre erwies sie sich als wasserfrei.

0.3986 g Substanz: 0.1493 g WO_3 und 0.1960 g $Zn_2P_2O_7$.
0.2102 g Substanz: 19.67 ccm 0.1-n HCl (= 0.0335 g NH_3).

Ber. für $[Zn(NH_3)_3]_2W(CN)_8$:	Gefunden:
W = 29.44	29.71
Zn = 20.92	21.09
NH_3 = 16.35	15.94

Wolframcyanwasserstoffsäure.

$H_4W(CN)_8 . 6 H_2O$.

Zur Darstellung der freien Säure wird das oben beschriebene, noch feuchte Silbersalz mit einem kleinen Überschuss verdünnter Salzsäure in der Kälte behandelt und dann kurze Zeit stehen gelassen, bis die gelbe Lösung klar geworden ist. Dann wird vom Chlorsilber filtriert und mit HCl-Gas unter starker Kühlung mit Eis-Kochsalz gesättigt. Es scheidet sich dabei die Verbindung in gelben Kristallnadeln quantitativ ab. Die Kristalle werden durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit, in derselben Weise ein paarmal mit konzentrierter Salzsäure gewaschen, dann durch Pressen auf Ton in einem Kohlensäurestrom getrocknet und vom grössten Teil des anhaftenden Chlorwasserstoffs befreit. Zum vollständigen Wegschaffen des Chlorwasserstoffs wurde die Verbindung kurze Zeit über KOH im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Die anhaftende Salzsäure kann mit Äther nicht ausgewaschen werden, denn die Säure gibt mit Äther ein gelbes Öl, wahrscheinlich ein Additionsprodukt.

Die so erhaltene Säure stellt ein hellgelbes Kristallpulver dar. In trockener Luft ist sie ziemlich beständig, aus feuchter Luft nimmt sie Wasser auf und zerfliesst. Über Schwefelsäure verliert sie leicht 4—5 Mol. Wasser, den Rest sehr langsam und unter Braunfärbung. Beim Erhitzen auf 60° gibt sie gleichfalls ihr Wasser nur teilweise ab; bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Die Analysen weisen jedoch unzweideutig auf eine Verbindung mit 6 Mol. Wasser hin.

Die Säure ist in Wasser sowie in absolutem Alkohol löslich, in Äther, Benzol usw. dagegen unlöslich. Aus absolutem Alkohol wird sie durch Äther als ein Öl er-

halten. Ihre wässerigen Lösungen sind ziemlich beständig, reagieren gegen Lackmus sauer und zeigen im übrigen alle Reaktionen des $W(CN)_8''''$-Ions. Die Verbindung ist eine ziemlich starke Säure, löst Karbonate unter Kohlensäureentwickelung, gibt ein neutral reagierendes Ammoniumsalz usw. Mit 0.1-n NaOH lässt sich die Säure als eine vierbasische Säure titrieren. So verbrauchten 0.2146 g Säure zur Neutralisation 17.12 ccm 0.1-n NaOH, entsprechend 0.2158 g Säure.

Aus der Lösung der Säure in absolutem Alkohol kann eine ganze Reihe von Verbindungen mit organischen Basen dargestellt werden. So erhält man z. B. mit Pyridin einen tiefgelben Kristallbrei, mit Chinolin einen blauvioletten, kristallinischen Niederschlag, der sich in Wasser mit gelber Farbe löst.

Zur Analyse wurde mit konzentrierter HNO_3 eingedampft, die Wolframsäure in KOH gelöst und nach Neutralisation mit HNO_3 als Merkurowolframat gefällt und als WO_3 gewogen.

I. 0.2139 g Substanz: 0.0987 g WO_3; 0.1864 g Substanz: 36.0 ccm N (19°; 761 mm).
0.3162 g Substanz: 0.1231 g Ag.

II. 0.4411 g Substanz: 0.2024 g WO_3; 0.1610 g Substanz: 30.8 ccm N (19°; 758 mm).
0.1801 g Substanz: 3.74 ccm $KMnO_4$.

Ber. für $H_4W(CN)_8 . 6 H_2O$:	Gefunden: I.	II.
W = 36.49	36.60	36.39
N = 22.23	22.61	22.30
Zur Oxydation W^{IV}—W^{V}: O = 1.59	—	1.48

Aus der Wertigkeitsbestimmung mit Silberlösung ergibt sich für x in W^{VI-x}: x = 1.82, also n in WO_n: n = 2.09.

Einige andere Reaktionen des $W(CN)_8''''$-Ions.

$Sn^{··}$, $Al^{···}$ und $Bi^{···}$ geben mit $K_4W(CN)_8$ keinen Niederschlag. *Ferro*salze geben einen gelbweissen, kristallinischen Niederschlag, der jedoch sehr unbeständig ist.

Merkuro- und *Merkuri*salze geben gelbe, amorphe Niederschläge. *Kupri*salze geben eine blauviolette, amorphe Fällung, die sich in heissem, konzentriertem NH_3 leicht mit grüner Farbe löst. Beim Kühlen dieser Lösung scheiden sich sehr schöne grüne, glänzende Kristallnadeln eines Amminsalzes ab, das aber sehr unbeständig ist und schon während des Trocknens unter Violettfärbung NH_3 verliert.

*Kobalt*salze geben einen roten bis rotbraunen Niederschlag. *Nickel*salze geben eine grüne Fällung, die in konzentriertem NH_3 löslich ist. Aus der Lösung scheiden sich gelbe Kristalle ab, die jedoch sehr unbeständig sind und ihr Ammoniak leicht verlieren.

* * *

Die oben beschriebenen Wolframcyanide, $Me_4W(CN)_8 . x\ aq$, sind den von Chilesotti und Rosenheim untersuchten Molybdäncyaniden, $Me_4Mo(CN)_8 . x\ aq$, sehr analog. So ist die Farbe der festen Verbindungen sowie ihrer Lösungen völlig gleich, und auch der Wassergehalt bei den kristallinischen Verbindungen scheint in den beiden Reihen völlig übereinzustimmen. — Beide geben mehrere Amminverbindungen (Cd, Zn, Cu, Ni, Ag), aber während diese bei Molybdän ziemlich beständig sind, geben sie bei Wolfram ihr Ammoniak so leicht ab, dass nur die Cd-, Zn- und Ag-Verbindungen isoliert werden konnten. — Beide zeigen dieselbe Anomalie bei der Titration mit Permanganat: 2 Atome W bezw. Mo nehmen nur 1 Atom Sauerstoff auf, aber während sich die Wolframverbindungen bei Wertigkeitsbestimmung mit ammoniakalischer Silberlösung als Derivate *4-wertigen* Wolframs erwiesen, verhielten sich die Molybdäncyanide auch in diesem Falle, als ob sie *5-wertig* wären. — Endlich erleiden die beiden Komplexionen $W(CN)_8$ und $Mo(CN)_8$ im Sonnenlicht eine analoge Zersetzung unter Bildung von blauen *vierwertigen Lösungen.*

5. Verbindungen des 5-wertigen Wolframs.

Bis in die letzten Jahre waren von dieser Wertigkeitsstufe bei Wolfram nur ein paar auf trockenem Wege erhaltene Halogenverbindungen (WCl_5 und WBr_5) bekannt. Es existiert wohl auch ein blaues Pentoxyd, W_2O_5, obwohl dasselbe kaum in reinem Zustande dargestellt worden ist, und es ist wahrscheinlich, dass wenigstens einige der zwischen WO_2 und WO_3 dargestellten Oxyde Gemenge aus W_2O_5 mit WO_2 oder WO_3 sind. In der neuesten Zeit ist es Fischer und Roderburg[1] gelungen, eine Verbindung $WCl_2C_6H_{16}O_3$ darzustellen, die nach den Untersuchungen von Fischer und Michiels[2] ein Derivat *5-wertigen* Wolframs ist. Auch Reuthner erhielt bei der Elektroreduktion von Wolframhexachlorid eine grüne Substanz[3] von der Zusammensetzung $W_2Cl_4O_3 . 5C_2H_5OH$, die er als eine Verbindung 5-wertigen Wolframs auffasst.

Ich habe durch Oxydation der vierwertigen Wolframcyanide eine Reihe komplexer Cyanide vom Typus $Me_3W(CN)_8 . x\,aq$ dargestellt, die in Wasser leicht löslich und im allgemeinen ziemlich beständig sind.

A. Zuvor bekannte Verbindungen.

WCl_5.

Wurde von Blomstrand[4] durch Reduktion von WCl_6 mit Wasserstoff erhalten. Entsteht auch neben WCl_6 und $WOCl_4$ bei der Einwirkung von PCl_5 auf WO_3[5]. Grauschwarze, kristallinische Masse, die mit Wasser, Alkali oder Salzsäure ein blauschwarzes Oxyd gibt.

---

[1] Roderburg, Diss. Aachen 1912.
[2] Z. anorg. Chem. 81, 102 (1913).
[3] Reuthner, Diss. München 1913. S. 19.
[4] J. pr. 82, 425 (1861).
[5] Ehrenfeld, J. Am. Chem. Soc. 17, 381 (1895).

WBr_5.

Wurde von v. Borch[1] durch Einwirkung von Bromdämpfen auf glühendes Wolfram gewonnen. Wird auch leicht aus HBr-Gas und WCl_6 erhalten.[2] Löst sich in HF und konz. HCl mit indigoblauer Farbe; gibt aber mit Wasser ein blaues Oxyd.

$WCl_2(OC_2H_5)_3$.

Scheidet sich als grünes Kristallpulver ab, wenn eine Lösung von WCl_6 in absol. Alkohol an einer Pt-Kathode elektrolysiert wird. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, wird aber beim Kochen davon zersetzt. Sie ist in Alkohol löslich und kann aus Alkohol + Chloroform umkristallisiert werden. Beim Erwärmen mit Alkali und Jod gibt die Substanz die Jodoformreaktion; von Permanganat wird sie in W^{VI} übergeführt, wobei 2 Atome Wolfram 1 Atom Sauerstoff aufnehmen. Bei Versuchen, die Konstitution der Verbindung festzustellen, kamen Fischer und Michiels[3] zu der Formel $WCl_2(OC_2H_5)_3$, die dem Molekulargewicht 390.92 entspricht, während eine auf kryoskopischem Wege ausgeführte Bestimmung in Benzol den Wert 728.5 ergab.

$W_2Cl_4O_3 . 5\,C_2H_5OH$.

Durch Elektroreduktion einer alkoholisch chlorwasserstoffsauren Lösung von WCl_6, am besten an einer Hg-Kathode, erhielt Reuthner[4] eine grün gefärbte Lösung, aus der sich bei längerem Stehen kleine, smaragdgrüne Kristallschuppen von obiger Zusammensetzung abschieden. In Wasser war die Verbindung unlöslich, in Alkohol, Äther, Chloroform dagegen löslich. Von kochendem Wasser wurde sie unter Abspaltung von Alkohol und Salzsäure in ein braunes Oxyd übergeführt. Wertigkeitsbestimmungen

[1] von Borch, Öfvers. K. Sv. Vet.-Akad. H. 1851, 150.
[2] Defacqz, C. r. 128, 1232 (1899).
[3] Z. anorg. Chem. 81, 114 (1913).
[4] Reuthner, Diss. München 1913, S. 37.

mit Permanganat ergaben keine übereinstimmenden Resultate. Reuthner schreibt der Verbindung die Formel

$$\begin{array}{l} Cl_2{=}W{=}O \\ \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\quad\ O \\ \qquad\quad \diagup \\ Cl_2{=}W{=}O \end{array} + 5C_2H_5OH$$

zu und betrachtet sie somit als ein Derivat 5-wertigen Wolframs.

Zwischen WO_2 und WO_3 liegende Oxyde.

W_2O_5 wurde von Malaguti[1] durch Reduktion von WO_3 mit H bei gelindem Erhitzen dargestellt. — W_3O_8 soll nach Desi[2] durch nicht allzu starkes Erhitzen von Ammoniummetawolframat als ein purpurnes Pulver gebildet werden. — $W_3O_8 . H_2O$ wird durch Behandeln von $W_5O_{14} . H_2O$ mit konz. NH_3 als ein purpurnes Pulver erhalten.[3] — W_5O_{14} ensteht durch Einwirkung von konz. schwefliger Säure auf metallisches Wolfram bei 110°[4]; grünes Pulver. — $W_5O_{14} . H_2O$ bildet sich bei der Reduktion von WO_3 mit salzsaurer $SnCl_2$-Lösung oder mit flüssigem HJ[3]; indigoblaues Pulver.

B. Komplexe Cyanide 5-wertigen Wolframs.

a. Allgemeiner Teil.

Diese komplexen Wolframcyanide werden allgemein durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Lösungen der oben beschriebenen vierwertigen Wolframcyanide vom Typus $Me_4W(CN)_8 . x\,aq$ erhalten. So wird $K_4W(CN)_8 . 2\,aq$ durch Chlor, Brom, Permanganat u. s. w. in ein komplexes 5-wertiges Wolframcyanid übergeführt. Für die Reindarstellung eignet sich besonders die Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung. Da bei diesem

[1] J. pr. **8**, 181 (1836).
[2] J. Am. Chem. Soc. **19**, 227 (1897).
[3] Allen und Gottschalk, Am. Chem. J. **27**, 328 (1902).
[4] Desi, J. Am. Chem. Soc. **19**, 225 (1897).

Oxydationsprozesse weder Cyanwasserstoff entwickelt wird, noch Hydrolyseprodukte abgeschieden werden, dürfte die sich hierbei abspielende Reaktion am einfachsten, wie folgt, ausgedrückt werden:

$$2KMnO_4 + 10K_4W^{IV}(CN)_8 + 8H_2SO_4 =$$
$$= 10K_3W^{V}(CN)_8 + 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Versetzt man sofort eine so auf Rosafarbe oxydierte Lösung unter Ausschluss des Sonnenlichts mit Silbernitrat, so erhält man einen schweren, roten Niederschlag von der Zusammensetzung $Ag_3W(CN)_8$, durch dessen Umsetzung mit Chloriden die unten beschriebenen Verbindungen dargestellt sind.

Alle die von mir erhaltenen löslichen Verbindungen kristallisieren mit Kristallwasser in kleinen gelben, gelbroten bis roten Kristallen, und einige, vor allem die Rubidiumverbindung, können leicht aus Wasser umkristallisiert werden. Das unlösliche Silbersalz sowie die Umsetzungsprodukte der Kaliumverbindung $K_3W(CN)_8$ mit Kupri-, Merkuro- und Merkurisalzen sind amorphe Fällungen von verschiedener Farbe.

Die Verbindungen haben eine *grosse Neigung, stark gefärbte Additionsprodukte mit Chloriden (oder HCl)* zu geben. Die Existenz derartiger Additionsverbindungen ist bei der Kaliumverbindung festgestellt und bei der freien Säure wahrscheinlich gemacht.

In *trockener Luft* sind die kristallinischen Verbindungen längere Zeit haltbar, auch in feuchter Luft verändern sie sich nicht, wenn man sie sorgfältig vor Tageslicht schützt; in feuchter Luft dem Sonnenlicht ausgesetzt, werden sie von einer blauvioletten Schicht überzogen und geben mit Wasser eine blauviolette, sich schnell entfärbende Lösung. So wurde z. B. eine Probe von 0.5 g $Rb_3W(CN)_8 . 2aq$ in starkem Sonnenlicht schon nach 10 Minuten oberflächlich blauviolett gefärbt, während die unteren Schichten derselben ganz unverändert blieben. Wird die freie Säure in analoger Weise behandelt, so

nimmt sie gleichzeitig Wasser auf und zerfliesst in eine blauviolette Flüssigkeit.

Die Verbindungen geben ihr Kristallwasser leicht ab und können auf 120° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Die meisten dieser Wolframcyanide sind *in Wasser löslich,* so die Verbindungen der Alkalien, der Erdalkalien und des Magnesiums, sowie auch die nur in Lösung dargestellten Kadmium-, Zink-, Blei- und Manganoverbindungen. Als unlöslich wurden nur die oben genannten Silber-, Merkuro-, Merkuri- und Kupriverbindungen befunden. Unlösliche *kristallinische* Verbindungen, wie bei den 4-wertigen Cyaniden, wurden überhaupt nicht erhalten. — In *nicht wässerigen* Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther und Benzol, sind diese Salze völlig unlöslich, mit Ausnahme der freien Säure, die sich in absol. Alkohol leicht löst.

Die verdünnten *wässerigen Lösungen* sind ganz farblos, die stark konzentrierten besitzen einen schwach gelben Farbenton. Sie reagieren gegen Lackmus neutral und enthalten ein komplexes Anion $[W(CN)_8^{'''}]$, welches also farblos ist. Es ist bemerkenswert, dass diese in festem Zustande stark gefärbten Substanzen farblose Lösungen geben, um so mehr als alle bisher bekannten niederen Wolframverbindungen intensiv gefärbte wässerige Lösungen geben. Im Dunkeln aufbewahrt, sind die Lösungen ziemlich beständig, und erleiden auch beim Erwärmen keine Zersetzung. Gegen verdünnte Säuren sind sie völlig indifferent.

* * *

Gegen Oxydationsmittel, wie Permanganat, Chlor- und Bromwasser, Wasserstoffsuperoxyd, sind die Lösungen dieser Verbindungen völlig indifferent. Von heisser konzentrierter Salpetersäure werden sie jedoch allmählich zu Wolframsäure oxydiert. — Auch heisse konz. H_2SO_4 zerstört das komplexe Anion unter Bildung blauer Oxyde.

Dagegen werden die Lösungen sehr leicht von *Reduktionsmitteln* angegriffen. Wird *Schwefelwasserstoff* in eine

Lösung von $Rb_3W(CN)_8 . 2aq$ eingeleitet, so tritt sofort unter Abscheidung von Schwefel Reduktion ein, wobei die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Nach Filtrieren wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff mit einem CO_2-Strom vertrieben und die Lösung zur Wegschaffung der Kohlensäure zum Kochen erhitzt. Man erhält so eine gelbe, sauer reagierende Flüssigkeit, die alle Reaktionen des $W(CN)_8''''$-Ions zeigt. Die Lösung wurde mit Kadmiumsulfat gefällt, der erhaltene gelbe Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und zur Analyse abgewogen: 0.2642 g Substanz gaben 0.0797 g WO_3 und 0.1436 g $CdSO_4$.

Ber. für $Cd_2W(CN)_8 . 8aq$:	Gefunden:
W = 24.18	23.93
Cd = 29.54	29.30

Durch Behandlung mit H_2S werden also die *5-wertigen* Cyanide in *4-wertige* übergeführt, und da bei dieser Reaktion keine Nebenprodukte nachgewiesen werden konnten, ist es wahrscheinlich, dass sich die Reduktion ohne *Zersprengung des komplexen Anions $W(CN)_8$ vollzieht.* Demnach könnte diese Reaktion, wie folgt, ausgedrückt werden:

$$S'' + 2\,W^{V}(CN)_8''' = S + 2\,W^{IV}(CN)_8''''.$$

Ähnlich wirken auch andere Reduktionsmittel:

Schwefelammonium reduziert sehr glatt; — *SO_2* wirkt etwas langsamer ein; — *Ferro- und Stannochlorid* reduzieren momentan, und aus der Lösung wurde die Kadmiumverbindung $Cd_2W(CN)_8 . 8aq$ isoliert. — Aus *Jodkalium* wird Jod momentan freigemacht, und zwar quantitativ, wie weiter unten (S. 83) dargelegt wird.

* * *

Auch die *Lösungen dieser 5-wertigen Wolframcyanide werden im Sonnenlicht verändert.*[1] Wird eine Lösung z. B.

[1] Über die Einwirkung des Sonnenlichts auf Lösungen *4-wertiger* Wolframcyanide siehe S. 49.

von $Rb_3W(CN)_8$ dem Sonnenlicht ausgesetzt, so nimmt die farblose Flüssigkeit nach einigen Minuten einen hellgelben Farbenton an, der gegen ein Maximum fortschreitet. Eine solche Farbenveränderung machte die Bildung vierwertiger Wolframcyanide wahrscheinlich, wonach also die Einwirkung des Sonnenlichts in einem *Reduktionsprozess* bestehen sollte. Diese Annahme wird auch durch folgenden Versuch bestätigt.

Eine alkalische Lösung von $Rb_3W(CN)_8$ wurde der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, bis sie eine rein gelbe Farbe angenommen hatte, dann mit H_2SO_4 angesäuert und mit $AgNO_3$ gefällt, wobei ein schmutzig gelber Niederschlag abgeschieden wurde. Nach Auswaschen wurde dieser mit Chlorkalium behandelt. Die hierbei erhaltene gelbe Lösung, die alle Reaktionen des $W^{IV}(CN)_8''''$-Ions zeigte, wurde mit $CdSO_4$ gefällt, und die ausgewaschene Fällung in heissem konz. Ammoniak gelöst. Beim Kühlen schieden sich gelbe Kristalle ab, die mit Wasser gewaschen wurden. Diese Substanz erwies sich identisch mit der oben (S. 69) beschriebenen Verbindung $[Cd(NH_3)_2]_2W(CN)_8 . 2$ aq. Unter der Einwirkung des Sonnenlichts werden also die *5-wertigen* Wolframcyanide zu *4-wertigen* reduziert; ob diese Reaktion *ohne* Zersprengung des komplexen Anions $W(CN)_8'''$ verläuft oder nicht, ist schwer zu entscheiden, da auch die Lösungen der gebildeten 4-wertigen Cyanide sofort vom Sonnenlicht angegriffen werden.

Wie aus ihrer Darstellungsmethode hervorgeht, reduzieren diese Verbindungen nicht Permanganat, lässt man aber eine Lösung z. B. von $Rb_3W(CN)_8$ zuerst einige Minuten im Sonnenlicht stehen, so entfärbt sie beträchtliche Mengen Permanganat. Diese Selbstreduktion im Sonnenlicht erklärt auch den bei der Titration 4-wertiger Wolframcyanide gefundenen Umstand, dass eine mit überschüssigem $KMnO_4$ versetzte Lösung z. B. von $K_4W(CN)_8$ beim Stehen im Sonnenlicht wieder entfärbt wird.

b. Spezieller Teil.

Versuche, die *Wertigkeit des Wolframs mit Permanganat* zu bestimmen, mussten erfolglos sein, da diese Verbindungen, wie oben erwähnt, von $KMnO_4$ nicht oxydiert werden. Jedoch ist es zweckmässig, die Abwesenheit 4-wertiger Cyanide in den dargestellten Substanzen durch Zusatz einiger Tropfen Permanganat festzustellen, da die 5-wertigen Cyanide, infolge ihrer grossen Neigung, in 4-wertige Cyanide überzugehen, bei der Darstellung leicht von diesen verunreinigt werden können.

Dagegen werden die 5-wertigen Cyanide durch Erhitzen mit *ammoniakalischer Silberlösung* im Einschmelzrohr unter Abscheidung von Silber oxydiert. Jedoch liefert diese Wertigkeitsbestimmung keine einwandfreien Resultate. Es wurden z. B. für x in W^{VI-x} folgende Werte erhalten: $x_1 = 1.22$; $x_2 = 1.14$; $x_3 = 1.26$; woraus n in WO_n: $n_1 = 2.39$; $n_2 = 2.43$: $n_3 = 2.37$. — Unter Berücksichtigung, dass die Wertigkeitsbestimmung mit ammoniakalischer Silberlösung stets wohl etwas zu niedrige x-Werte gibt[1], fallen die oben gewonnenen n-Werte noch etwas schlechter aus. Es wurden daher einige Versuche ausgeführt, um die Ursache dieser Anomalie zu finden.

Eine konz. Lösung von $AgNO_3$ in konz. Ammoniak wurde mit einer konz. Lösung von $K_3W(CN)_8$ versetzt, wobei sich ein roter, kristallinischer Niederschlag, offenbar eine Silberamminverbindung, abschied. Allmählich veränderten sich die roten Kristalle und nahmen oberflächlich eine gelbe Farbe an. Nach längerem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, ein paarmal mit Wasser gewaschen und mit überschüssiger Salzsäure behandelt. Die hierbei erhaltene Lösung besass eine schwach gelbe Farbe und gab mit Kadmiumsulfat einen hellgelben, kristallinischen Niederschlag, der sich als mit $Cd_2W(CN)_8 . 8\,aq$ identisch erwies.

Hieraus ist ersichtlich, dass die erhaltenen zu hohen x-Werte (x in W^{VI-x}) wahrscheinlich von einer in der

[1] Vergl. S. 53.

ammoniakalischen Lösung stattfindenden teilweisen Reduktion W^V—W^{IV} herrühren.

Wie oben erwähnt, machen die 5-wertigen komplexen Cyanide aus Jodkalium momentan Jod frei und werden dabei zu 4-wertigen Verbindungen reduziert. Diese Reaktion verläuft, wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist, quantitativ und kann daher zur Wertigkeitsbestimmung verwendet werden.

	$Rb_3W(CN)_8.2$ aq. Abgewogen g.	$Na_2S_2O_3$ ccm.	Jod g.	$Rb_3W(CN)_8.2$ aq. Gefunden g.	△ Abgew.—Gef.
1.	1.0120	15.18	0.1880	1.0138	— 0.0018
2.	0.5462	8.15	0.1009	0.5443	+ 0.0019
3.	0.2432	3.64	0.0451	0.2431	+ 0.0001
4.	0.1012	1.52	0.0188	0.1015	— 0.0003
5.	0.1436	2.14	0.0265	0.1429	+ 0.0007

Die quantitativen Analysen dieser Verbindungen sind im allgemeinen wie bei den 4-wertigen Cyaniden ausgeführt worden und werden bei den betreffenden Verbindungen angegeben.

Silberverbindung.

$Ag_3W(CN)_8$.

Diese Verbindung, die als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller unten beschriebenen 5-wertigen Wolframcyanide gedient hat, wurde durch Oxydation von $K_4W(CN)_8$ in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat und Ausfällen mit Silbernitrat erhalten.

5 g $K_4W(CN)_8$ wurden in 500 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit $KMnO_4$ auf Rosafarbe titriert. Dann wurde die oxydierte Lösung sofort auf etwa 1000 ccm verdünnt und mit einer Lösung von 6 g $AgNO_3$ versetzt, wobei ein roter, schwerer Niederschlag abgeschieden wurde. Nachdem sich die Fällung völlig abgesetzt hatte, wurde die Lösung abgegossen, der

Niederschlag 8 bis 10 Mal mit Wasser dekantiert, auf ein grosses Filter genommen und völlig ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine Reaktion auf Silber oder H_2SO_4 gab. Während aller dieser Operationen ist die Einwirkung des Sonnenlichts sorgfältig zu vermeiden.

In feuchtem Zustande kann die Verbindung zweckmässig zur Darstellung anderer Cyanide verwendet werden. Zur Analyse wird die Substanz am besten auf Ton im Dunkeln getrocknet.

In trocknem Zustand ist die Verbindung ein tiefrotes Pulver, das in der Luft ziemlich haltbar ist, wenn man es sorgfältig vor Tageslicht schützt. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird die Substanz allmählich braunschwarz, und kann dann von Salzsäure nicht mehr völlig zerlegt werden. In Wasser sowie in Säuren ist sie unlöslich, in heissem konz. Ammoniak dagegen löslich. Gegen verdünnte Salpetersäure ist sie auch in der Hitze ganz indifferent, von konz. Salpetersäure wird sie dagegen sehr langsam zersetzt. Konzentrierte Schwefelsäure gibt beim Erwärmen ein blaues Oxyd. — Von Salzsäure und Chloriden wird die Verbindung völlig in Chlorsilber und das entsprechende wolframcyanwasserstoffsaure Salz umgesetzt und eignet sich daher gut zur Darstellung anderer 5-wertiger Wolframcyanide.

Zur Analyse wurde die Substanz mit verdünnter Salzsäure zerlegt und Silber als AgCl bestimmt. Das Filtrat wurde mehrmals mit konz. HNO_3 eingedampft, die abgeschiedene Wolframsäure in Kaliumhydrat gelöst und nach Neutralisation mit Salpetersäure mit Merkuronitrat gefällt und als WO_3 gewogen.

0.4231 g Substanz: 0.1384 g WO_3 und 0.2535 g AgCl.
0.2279 g » : 30.9 ccm N (18°, 761 mm).

Ber. für $Ag_3W(CN)_8$:	Gefunden:
W = 25.71	25.94
Ag = 45.22	45.09
N = 15.66	15.93

Kaliumverbindung.

$K_3W(CN)_8 . 2^1/_2 H_2O$.

Wird durch Umsetzung der Silberverbindung mit Chlorkalium erhalten. Zu diesem Zweck wird die aus 5 g $K_4W(CN)_8$ in obiger Weise dargestellte Silberverbindung durch oberflächliches Pressen mit Fliesspapier möglichst vollständig von anhaftendem Waschwasser befreit, und allmählich zu einer konzentrierten Lösung von etwas weniger als der zur völligen Umsetzung berechneten Menge Chlorkalium gesetzt. Am besten verwendet man eine Lösung von 1.5 g KCl und gibt zu dieser so lange von der Silberverbindung hinzu, bis keine Umsetzung weiter stattfindet, was aus der Farbe des Niederschlags leicht zu ersehen ist. Dann wird die farblose Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Chlorsilber filtriert und unter andauerndem Ausschluss des Tageslichts auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Abscheidung kleiner, gelber Kristalle eingedampft. Nun wurde die Lösung auf 0° abgekühlt und bei dieser Temperatur der Kristallisation überlassen. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich eine reichliche Menge kleiner hellgelber Kristalle abgeschieden, die zwischen Fliesspapier getrocknet wurden.

Die Verbindung wird am besten in einem vor Tageslicht geschützten Wägeglas aufbewahrt und ist dann beliebig lange haltbar. Beim Stehen über H_2SO_4 oder beim Trocknen bei 100—110° gibt sie ihr Kristallwasser sehr leicht ab. In Wasser ist sie leicht löslich, kann aber durch Eindampfen und nachfolgende Kühlung daraus umkristallisiert werden.

Zur Wertigkeitsbestimmung wurde teils mit Permanganat die Abwesenheit 4-wertiger Wolframcyanide konstatiert, teils mit ammoniakalischer Silberlösung im Einschmelzrohr auf 140—150° erhitzt, teils endlich mit Jodkalium reduziert, und das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. — Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals mit konz. Salpetersäure eingedampft, Wolfram als WO_3 und Kalium als K_2SO_4 bestimmt.

0.3271 g Substanz: 0.1361 g WO_3 und 0.1564 g K_2SO_4.
0.2130 » » : 36.7 ccm N (17°, 752 mm).
0.4629 » » : 0.0374 g H_2O bei 105°.
0.2144 » » : weniger als 0.03 ccm 0.1-n $KMnO_4$.
0.4562 » » : 0.1083 g Ag. bei 140—150°.
0.2641 » » : 4.90 ccm $Na_2S_2O_3$.[1]

	Ber. für $K_3W(CN)_8 . 2\frac{1}{2}$ aq:	Gefunden:
	W = 33.19	33.00
	K = 21.16	21.46
	N = 20.22	20.07
	H_2O = 8.12	8.08
Bei der Oxydation $W^V—W^{VI}$: n in WO_n =	2.50	2.39
Bei der Reduktion $W^V—W^{IV}$: J =	22.89	22.98

* *
*

Bei meinen ersten Versuchen, diese Verbindung darzustellen, erhielt ich mehrmals ein rotgelbes bis rotes Produkt von nicht konstanter Zusammensetzung. Es enthielt immer mehr Wasser als die rein gelbe Substanz, das Verhältnis: $\frac{\text{Wolfram}}{\text{Stickstoff}}$ war immer konstant, aber das Verhältnis: $\frac{\text{Wolfram}}{\text{Kalium}}$ schwankte zwischen 1 : 3 und 1 : 4. Ausserdem erwies eine qualitative Prüfung Vorhandensein von Chlor. Es war daher wahrscheinlich, dass es sich um ein Additionsprodukt mit Chlorkalium handelte, und dies wurde auch durch die Versuche bestätigt. Wurde nämlich 1 Mol. der gelben Substanz $K_3W(CN)_8 . 2^1/_2$ aq mit 1 Mol. Chlorkalium eingedampft, so schied sich beim Kühlen eine in sehr schön tiefroten Prismen kristallisierende Verbindung ab. In der Luft verlieren die Kristalle allmählich Kristallwasser und nehmen dabei eine gelbe Farbe an. Feuchtet man eine so entwässerte gelbe Substanz mit einem Tropfen Wasser an, so wird sie wieder rot. In Wasser löst sich die Verbindung zu einer farblosen Flüssigkeit, die alle Reaktionen des $W(CN)_8'''$-Ions gibt. Die Löslichkeit des Additionsprodukts ist jedoch etwas

[1] 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.01239 g J.

geringer als die des reinen Cyanids. Aus ihrer wässerigen Lösung kann die Verbindung leicht wiedergewonnen werden.

0.4260 g Substanz: 0.1451 g WO_3 und 0.2242 g K_2SO_4.
0.1936 » » : 27.3 ccm N (18°, 759 mm).
0.4021 » » : 0.0535 g H_2O bei 110°.
0.1131 » » : weniger als 0.04 ccm 0.1-n $KMnO_4$.
0.4679 » » : 0.0854 g Ag bei 140—145°.

	Ber. für $K_3W(CN)_8 . KCl . 5\,aq$:	Gefunden:
	W = 27.30	27.01
	K = 23.20	23.62
	N = 16.63	16.52
	H_2O = 13.36	13.31
Bei der Oxydation $W^V—W^{VI}$: n in WO_n =	2.50	2.43

Diese Verbindung bildet sich nun sehr leicht, wenn KCl und $K_3W(CN)_8$ in einer Lösung zusammentreten, und daher muss man bei der Darstellung von $K_3W(CN)_8$ stets einen Überschuss der Silberverbindung verwenden, um ein einheitliches Produkt zu erhalten. Ob auch Additionsprodukte mit mehreren Molekülen Chlorkalium darstellbar sind, wurde bisher nicht untersucht.

Natriumverbindung.

$Na_3W(CN)_8 . 4H_2O$.

Diese Verbindung wird in ganz derselben Weise wie $K_3W(CN)_8$ durch Umsetzung des Silbersalzes mit Chlornatrium erhalten. Bei starkem Einengen der Lösung auf dem Wasserbade beginnt eine Abscheidung kleiner, rotgelber Kristalle. Man kühlt auf 0° ab und lässt bei dieser Temperatur kristallisieren. Infolge der Zähigkeit der stark konzentrierten Lösung schreitet die Kristallisation sehr langsam fort. Nach längerem Stehen werden die Kristalle durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst genau von der Mutterlauge getrennt und zur Analyse abgewogen.

Die Verbindung kristallisiert in sehr kleinen, gelbroten Kristallen, die in Wasser äusserst leicht löslich sind.

Zwischen Filtrierpapier im Dunkeln aufbewahrt, sind sie längere Zeit haltbar. Aus feuchter Luft nehmen sie Wasser auf, und dem Sonnenlicht ausgesetzt verhalten sie sich wie die übrigen Verbindungen dieser Reihe.

0.3476 g Substanz: 0.1504 g WO_3 und 0.1428 g Na_2SO_4.
0.1950 » » : 35.7 ccm N (19°, 749 mm).
0.4230 » » : 0.0567 g H_2O bei 110°.
0.2103 » » : weniger als 0.03 ccm 0.1-n $KMnO_4$.
0.3261 » » : 0.0831 g Ag bei 140—150°.
0,2015 » » : 3.86 ccm $Na_2S_2O_3$.[1]

	Ber. für $Na_3W(CN)_8 . 4\,aq$:	Gefunden:
	W = 34.51	34.32
	Na = 12.94	13.30
	N = 21.02	21.09
	H_2O = 13.52	13.40
Bei der Oxydation $W^V—W^{VI}$:	n in WO_n = 2.50	2.37
Bei der Reduktion $W^V—W^{IV}$:	J = 23.81	23.72

Ammoniumverbindung.

$(NH_4)_3W(CN)_8 . 2H_2O$.

Eine konzentrierte Lösung von 1.1 g Chlorammonium wird mit überschüssiger Silberverbindung behandelt. Nach dem Filtrieren lässt man am besten die Lösung freiwillig an der Luft im Dunkelzimmer verdunsten. Die anfangs farblose Flüssigkeit nimmt bei starker Konzentration einen gelben Farbenton an, und nach wochenlangem Stehen scheiden sich grosse, gelbrote Kristalle aus. Beim Zerreiben geben diese ein orangegelbes Pulver. Im Sonnenlicht werden sie langsam oberflächlich blauviolett, im Dunkeln sind sie beliebig lange haltbar. Über Ätzkali geben sie ihr Kristallwasser leicht ab und werden gelb. Sie können auf 75° erhitzt oder tagelang über konz. H_2SO_4 aufbewahrt werden, ohne sich zu zersetzen. In Wasser sind sie leicht löslich; die Lösungen reagieren gegen Lackmus neutral und sind, vor Tageslicht geschützt, ziemlich beständig.

[1] 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.01239 g J.

Zur Analyse wurde die Verbindung in einer gewogenen Pt-Schale mehrmals mit konz. HNO_3 eingedampft, und nach Glühen Wolfram direkt als WO_3 gewogen.

0.2012 g Substanz: 0.0966 g WO_3.
0.4834 » » : 29.50 ccm 0.1-n H_2SO_4.
0.1840 » » : 37.2 ccm N (21°, 762 mm).
0.1014 » » : weniger als 0.03 ccm 0.1-n $KMnO_4$.
0.1922 » » : 4.06 ccm $Na_2S_2O_3$.[1]

	Ber. für $(NH_4)_3W(CN)_8 . 2$ aq:	Gefunden:
	W = 38.16	38.08
	NH_4 = 11.22	11.01
	N = 23.24	23.53
	H_2O = 7.47	7.20
Bei der Reduktion W^V—W^{IV}:	J = 26.32	26.16

Rubidiumverbindung.

$Rb_3W(CN)_8 . 2H_2O$.

Wurde in derselben Weise wie $K_3W(CN)_8$ durch Umsetzung der Silberverbindung mit Rubidiumchlorid und Einengung der Lösung auf dem Wasserbade bis zur eintretenden Kristallisation dargestellt. Man lässt am besten in der Kälte kristallisieren und erhält so mit sehr guter Ausbeute die Verbindung in kleinen, hellgelben Kristallen, die aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur leicht umkristallisiert werden können. Das Verhalten der Lösungen im Sonnenlicht sowie Reduktionsmitteln gegenüber ist oben ausführlich erörtert worden (S. 80 bezw. 79).

0.4812 g Substanz: 0.1618 g WO_3 und 0.2819 g Rb_2SO_4.
0.6329 » » : 0.0329 g H_2O bei 110°.
0.1143 » » : weniger als 0.03 ccm 0.1-n $KMnO_4$.
0.2836 » » : 4.26 ccm $Na_2S_2O_3$.[1]

	Ber. für $Rb_3W(CN)_8 . 2$ aq:	Gefunden:
	W = 26.88	26.67
	Rb = 37.45	37.50
	H_2O = 5.26	5.20
Bei der Reduktion W^V — W^{IV}:	J = 18.54	18.60

[1] 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.01239 g J.

Cäsiumverbindung.

$Cs_3W(CN)_8 . 2H_2O$.

Zur Darstellung wurde die Silberverbindung mit einer zur völligen Umsetzung nicht hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure zerlegt. Nach Abfiltrieren des Chlorsilbers wurde die so erhaltene wässerige Lösung der freien Säure mit Cäsiumkarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Die Kristalle sind hellgelb und in Wasser ziemlich löslich.

0.3123 g Substanz: 0.0867 g WO_3 und 0.2064 g Cs_2SO_4.
0.5173 » » 0.0222 g H_2O bei 115°.
0.0932 » » weniger als 0.02 ccm 0.1-n $KMnO_4$.
0.2240 » » 2.76 ccm $Na_2S_2O_3$.[1]

	Ber. für $Cs_3W(CN)_8 . 2aq$:	Gefunden:
	W = 22.26	22.02
	Cs = 48.20	48.51
	H_2O = 4.36	4.29
Bei der Reduktion	$W^V - W^{IV}$: J = 15.36	15.26

Magnesiumverbindung.

$Mg_3[W(CN)_8]_2 . 9H_2O$.

Die durch Umsetzung der Silberverbindung, $Ag_3W(CN)_8$, mit Chlormagnesium erhaltene Lösung wird am besten zuerst über konz. H_2SO_4 im Dunkeln bis zur eintretenden Kristallabscheidung eingedampft. Dann lässt man am zweckmässigsten die Kristallisation sich durch freiwilliges Verdunsten in der Luft vollziehen. Sehr langsam scheiden sich aus der sirupzähen Flüssigkeit kleine, gelbrote Kristalle ab, die durch Pressen mit Fliesspapier möglichst von der Mutterlauge befreit werden. Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich und kommt in dieser Hinsicht der Natriumverbindung nahe.

[1] 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.01239 g J.

Zur Analyse wurde Magnesium als Magnesiumammoniumkarbonat gefällt und als MgO gewogen. Nach Verdunsten des Filtrats nahezu bis zur Trockne wurde der Rückstand mit konz. HNO_3 behandelt, die abgeschiedene Wolframsäure in KOH gelöst und als Merkurowolframat gefällt.

0.3569 g Substanz: 0.1632 g WO_3 und 0.0402 g MgO.
0.4958 » » 0.0779 g H_2O bei 120°.
0.2003 » » weniger als 0.03 ccm 0.1-n $KMnO_4$.
0.1801 » » 3.59 ccm $Na_2S_2O_3$.[1]

Ber. für $Mg_3[W(CN)_8]_2 . 9aq$:	Gefunden:
W = 36.10	36.27
Mg = 7.16	6.79
H_2O = 15.91	15.71
Bei der Reduktion $W^V — W^{IV}$: J = 24.90	24.68

Kalciumverbindung.

$Ca_3[W(CN)_8]_2 . 6H_2O$.

Wird in ganz derselben Weise wie das obige Magnesiumsalz erhalten. Die Verbindung scheidet sich aus der Lösung in grossen, roten Kristallen ab. Weniger löslich als die Magnesiumverbindung. Die wässerigen Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich haltbar, werden aber beim Erhitzen langsam zersetzt.

Zur Analyse wurde Kalcium als Oxalat abgeschieden, und im Filtrate Wolfram nach Eindampfen mit konz. Salpetersäure als Merkurowolframat gefällt und als WO_3 gewogen.

0.4226 g Substanz: 0.1929 g WO_3 und 0.0674 g CaO.
0.6319 » » 0.0654 » H_2O bei 115°.
0.2130 » » weniger als 0.04 ccm 0.1-n $KMnO_4$.

Ber. für $Ca_3[W(CN)_8]_2 . 6aq$:	Gefunden:
W = 36.35	36.20
Ca = 11.87	11.40
H_2O = 10.68	10.35

[1] 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.01239 g J.

Strontiumverbindung.

$Sr_3[W(CN)_8]_2 . 9H_2O$.

Wird in analoger Weise wie die vorige Verbindung dargestellt und kristallisiert in schönen, gelbroten bis roten Kristallen. Aus heisser Lösung wurde einmal ein Salz mit 11 aq erhalten, doch ist es fraglich, ob hierbei nicht eine geringe Zersetzung des Komplexions eingetreten war.

Zur Analyse wurde Strontium als $SrSO_4$ abgeschieden, und aus dem Filtrate Wolfram, nach Fällung als Merkurowolframat, als WO_3 bestimmt. Zur Wasserbestimmung wurde die Substanz zuerst über konz. H_2SO_4, danach bei 115° getrocknet.

0.4739 g Substanz: 0.1832 g WO_3 und 0.2131 g $SrSO_4$.
0.3621 » » 0.0475 g H_2O.
0.2037 » » weniger als 0.04 ccm 0.1-n $KMnO_4$.

Ber. für $Sr_3[W(CN)_8]_2 . 9aq$:	Gefunden:
W = 30.43	30.66
Sr = 21.74	21.45
H_2O = 13.41	13.12

Bariumverbindung.

$Ba_3[W(CN)_8]_2 . 15H_2O$.

Wird wie die vorigen Verbindungen in gelbroten Kristallen erhalten. Ihre wässerigen Lösungen sind im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich haltbar, werden aber in der Hitze allmählich zersetzt. Beim Verdunsten in der Wärme erhält man Salze mit verschiedenem Gehalt an Kristallwasser, z. B. mit 10 Mol. Wasser.

Die Analyse wurde in analoger Weise wie bei der Strontiumverbindung ausgeführt.

0.4468 g Substanz: 0.1391 g WO_3 und 0.2158 g $BaSO_4$.
0.3699 » » 0.0668 » H_2O.
0.1031 » » weniger als 0.04 ccm 0.1-n $KMnO_4$.

Ber. für $Ba_3[W(CN)_8]_2 . 15\,aq$:	Gefunden:
W = 25.09	24.69
Ba = 28.10	28.42
H_2O = 18.43	18.06

Die freie Säure.

$H_3W(CN)_8 . 6H_2O$.

Frisch dargestelltes Silbersalz, $Ag_3W(CN)_8$, wird in feuchtem Zustand mit einem Überschuss verdünnter Salzsäure in der Kälte und am besten im Dunkelzimmer zersetzt. Die vom Chlorsilber abfiltrierte farblose oder schwach gelb gefärbte Lösung wird unter kräftigem Kühlen mit Eis-Kochsalz mit HCl-Gas gesättigt. Es scheiden sich dabei rote Kristallnadeln ab, die durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit, einige Male mit konzentrierter Salzsäure, worin sie sehr schwerlöslich sind, gewaschen und durch Pressen auf Ton getrocknet wurden. Während des Trocknens verloren die Kristalle allmählich ihre rote Farbe und wurden orangegelb. Wahrscheinlich ist die zuerst gebildete rote Substanz eine Additionsverbindung der Säure mit Chlorwasserstoff, welche beim Trocknen HCl verliert und unter Gelbfärbung in die freie Säure übergeht. Um die Substanz völlig von Chlorwasserstoff zu befreien, wurde sie kurze Zeit über Ätzkali im Vakuumexsikkator aufbewahrt.

In trockner Luft ist die Säure ziemlich haltbar, in feuchter Luft dem Sonnenlicht ausgesetzt zerfliesst sie in eine blauviolette Flüssigkeit.

Über konz. H_2SO_4 gibt die Verbindung Wasser ab und färbt sich dabei rot. So getrocknete Substanz nimmt an der Luft im Dunkeln unter Gelbfärbung ihr Wasser wieder auf.

In Wasser löst sich die Säure leicht zu einer farblosen Flüssigkeit. In konz. Salzsäure ist sie sehr schwerlöslich und kann daher mit HCl-Gas aus ihrer wässerigen Lösung ausgefällt werden. Auch in Alkohol ist sie löslich, dagegen in Äther und Benzol unlöslich.

Die wässerigen Lösungen reagieren gegen Lackmus sauer, neutralisieren Hydrate und Karbonate unter Bildung der entsprechenden wolframcyanwasserstoffsauren Salze. Die Verbindung lässt sich *mit* NaOH *als eine dreibasische Säure titrieren.*

So verbrauchten 0.2348 g Säure zur Neutralisation 14.08 ccm 0.1-n NaOH, was 0.2362 g $H_3W(CN)_8 . 6aq$ entspricht.

I. 0.4365 g Substanz: 0.2008 g WO_3.
0.2019 » » 38.6 ccm N (20°, 754 mm).
0.1001 » » weniger als 0.03 ccm 0.1-n $KMnO_4$.

II. 0.4630 » » 0.2142 g WO_3.
0.2510 » » 48.6 ccm N (21°, 763 mm).
0.2231 » » 4.58 » $Na_2S_2O_3$.

	Ber. für $H_3W(CN)_8 . 6aq$:	Gefunden: I.	II.
	W = 36.57	36.49	36.69
	N = 22.27	22.10	22.57
Bei der Reduktion $W^V \rightarrow W^{IV}$: J =	25.22	—	25.42

Einige andere Reaktionen des $W(CN)_8^{'''}$-Ions.

$Cd^{''}$, $Zn^{''}$, $Mn^{''}$, $Pb^{''}$, $Bi^{'''}$ und $Al^{'''}$ geben keinen Niederschlag. — $Sn^{''}$ und $Fe^{''}$ reduzieren momentan zu vierwertigem Cyanid. — $Cu^{''}$ gibt eine grüne Fällung, die im Sonnenlicht blauviolett wird (Bildung von 4-wertigem Wolframcyanid?).

* * *

Der enge Zusammenhang dieser komplexen 5-wertigen Wolframcyanide $Me_3W(CN)_8$ mit den vorher beschriebenen 4-wertigen Cyaniden $Me_4W(CN)_8$ erhellt am besten aus dem Verhalten der beiden Reihen gegen Reduktions- bezw. Oxydationsmittel. So werden, wie aus Obigem (S. 80)

hervorgeht, die 5-wertigen Cyanide leicht zu 4-wertigen Cyaniden reduziert, während anderseits die 4-wertigen Cyanide durch Oxydationsmittel leicht in 5-wertige übergeführt werden können. Der wechselseitige Übergang der beiden Verbindungsreihen in einander wird also durch folgendes Schema veranschaulicht:

$$Me_4W^{IV}(CN)_8 \underset{\text{Red.-Mittel}}{\overset{\text{Ox.-Mittel}}{\rightleftharpoons}} Me_3W^{V}(CN)_8.$$

Die beiden komplexen Anionen $W(CN)_8^{''''}$ und $W(CN)_8^{'''}$ stehen also in demselben Verhältnis zu einander wie die Ferro- und Ferricyanionen.

Die 5-wertigen Wolframcyanide bilden *einen neuen Typus von komplexen Cyaniden.* Sie sind die *ersten bisher bekannten komplexen Cyanide 5-wertiger Elemente.* Wie bei den vierwertigen Wolframcyaniden muss man auch hier ein komplexes Anion $W(CN)_8$ annehmen, wo also 8 CN-Gruppen um das Wolframatom gelagert sind.

KAP. III.

Zur Kenntnis der Molybdäncyanide vom Typus $Me_4Mo(CN)_8 . x aq$.

1. Einleitung.

Ganz analog den in einem vorigen Abschnitt beschriebenen Cyaniden des vierwertigen Wolframs ist eine Reihe komplexer Molybdäncyanide vom Typus $Me_4Mo(CN)_8 . x aq$. Die erstbekannte dieser Verbindungen wurde im Jahre 1904 von Chilesotti[1] durch Einwirkung von Cyankalium auf Kaliummolybdänchlorid, $K_3Mo^{III}Cl_6$, erhalten. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $K_4Mo(CN)_8 . 2aq$, und nach dieser Formel wurde die Verbindung für ein Derivat 4-wertigen Molybdäns gehalten, ohne dass eine experimentelle Wertigkeitsbestimmung ausgeführt wurde. Dieselbe Verbindung wurde später von Rosenheim[2] auf anderem Wege dargestellt und von ihm und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht. Während die Analyse der Kaliumverbindung sowie zahlreicher aus dieser erhaltener Umsetzungsprodukte die Formel $Me_4Mo(CN)_8 . x aq$ sicherstellte und die Verbindungen somit als Derivate *4-wertigen* Molybdäns erscheinen liess, führte die experimentelle Bestimmung der Oxydationsstufe zu ganz anderen Resultaten. So nahmen bei der Titrierung mit Permanganat *zwei Atome Molybdän ein Atom Sauerstoff auf*. Auch die Wertigkeitsbestimmung mit ammoniakalischer Silberlösung im Ein-

[1] Gazz. **34**: **2**, 497 (1904).

[2] Z. anorg. Chem. **49**, 148 (1906): **54**, 97 (1907); **65**, 166 (1909); **66**, 95 (1910).

schmelzrohr ergab ein ähnliches Resultat: 1 Mol. $K_4Mo(CN)_8$ gab 1 Atom Ag (gef. Ag = 21.13 %; ber. Ag = 21.77 %).

Nach diesen Versuchen sollte dann die Verbindung $K_4Mo(CN)_8 . 2aq$ ein Derivat *5-wertigen* Molybdäns sein, was sich jedoch mit ihrer analytisch festgestellten Formel nicht in Einklang bringen lässt.

Zur Lösung dieses Widerspruchs wurden nun mehrere Möglichkeiten erwogen. Eine Formel $K_4Mo(OH)(CN)_8 . H_2O$ schien nicht annehmbar, da die Verbindung sehr leicht 2 Mol. Wasser abgibt, ohne ihren chemischen Charakter im geringsten zu verändern, und einer derartigen Annahme wurde zudem durch die Existenz eines wasserfreien Thallosalzes, $Tl_4Mo(CN)_8$, widersprochen. Es wurde auch eine Doppelformel, etwa $K_8\left[\begin{matrix}Mo^V(CN)_8\\ |\\ Mo^V(CN)_8\end{matrix}\right] . 4aq$, für das Komplexion vorgeschlagen, aber diese entspricht ja ebenso wenig wie die Formel $K_4Mo(CN)_8 . 2aq$ den bei der Permanganattitration erhaltenen Resultaten. Beide Verbindungen müssen[1], um in Molybdänsäure überzugehen, 1 Atom Sauerstoff auf jedes Atom Molybdän aufnehmen, während bei der Titrierung nur die Hälfte dieser Sauerstoffmenge verbraucht wurde. Endlich hat A. Werner[2] die Vermutung ausgesprochen, dass die angeführte Anomalie vielleicht mit einer Verschiedenheit der Hauptvalenzzahl und der Elektrovalenzzahl zusammenhängt, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann.

Wie aus Obigem zu ersehen ist, besteht bei der Titration dieser Molybdänverbindungen mit Permanganat dieselbe Anomalie wie bei den analogen Wolframcyaniden, und es war daher im voraus wahrscheinlich, dass die Erklärung des Widerspruchs in derselben Richtung wie bei Wolfram zu suchen sein würde, was auch, wie unten dargetan werden wird, durch die Versuche Bestätigung erhielt.

---

[1] Miolati, bei Rosenheim, Z. anorg. Chem. **66**, 95 (1910).

[2] Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Auflage, S. 71.

2. Über die Reaktion zwischen Permanganat und $K_4Mo(CN)_8 . 2\,aq.$

Wird eine schwefelsaure Lösung von $K_4Mo(CN)_8$ mit $KMnO_4$ titriert, so verläuft die Reaktion sehr glatt: die anfangs gelbe Lösung wird immer schwächer gefärbt, und der Endpunkt auf Rosafarbe ist ziemlich scharf. Wie oben erwähnt, nehmen 2 Atome Molybdän 1 Atom Sauerstoff auf.

Gefunden O: 1.67, 1.52, 1.60, 1.61, 1.57 % (Rosenheim). Ber. für die Oxydation $Mo_2O_n \rightarrow Mo_2O_{n+1}$: O = 1.62 %.

Bei diesen Bestimmungen nahm Rosenheim an, dass Molybdän zu MoO_3 oxydiert wurde, wonach also $K_4Mo(CN)_8$ ein Derivat 5-wertigen Molybdäns sein sollte. Es wurde jedoch kein experimenteller Beweis für diese Annahme erbracht. — Folgende Versuche machen es vielmehr sehr unwahrscheinlich, dass Molybdän in den mit Permanganat oxydierten Lösungen als Molybdänsäure vorliegt. Mit Zink und Salzsäure behandelt geben sie eine gelbe Farbe, die nicht weiter verändert wird, und aus der reduzierten Lösung wird allmählich ein hellgelber feinkristallinischer Niederschlag abgeschieden, während eine Lösung von Natriummolybdat, die mit Cyankalium, Schwefelsäure und Mangansulfat versetzt worden ist, mit Zn und HCl eine schwach grüne Farbe gibt, die später durch Gelb in Braun bis Rot übergeht.

Mit $KMnO_4$ titrierte Lösungen geben nach Neutralisierung mit NaOH keinen Niederschlag mit Kadmiumsalzen, während neutrale Molybdatlösungen davon quantitativ gefällt werden. — Silbernitrat erzeugt eine rotbraune Fällung, während den bekannten Silbermolybdaten eine weisse oder gelbweisse Farbe zukommt.

Weiter ist es wahrscheinlich, dass bei der Titrierung kein Cyanwasserstoff freigemacht wird. Während der $KMnO_4$-Titrierung in saurer Lösung konnte nämlich keine Entwicklung von Cyanwasserstoff wahrgenommen werden, und wenn eine oxydierte Lösung mit überschüssigem Merkurinitrat gefällt wurde, gab das Filtrat mit $AgNO_3$ keine Reaktion auf CN-Ionen.

Nach diesen Versuchen war es zu erwarten, dass sich Molybdän auch nach der Oxydierung mit Permanganat in komplexer Bindung mit CN wahrscheinlich als 5-wertiges Cyanid befindet. Um hierüber Auskunft zu erhalten, wurden im Dunkelzimmer 5 g $K_4Mo(CN)_8$ in 500 ccm Wasser gelöst, mit 10 – 12 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, mit Permanganat auf Rosafarbe titriert, auf etwa 1000 ccm verdünnt und sofort mit einer Lösung von 7—8 g Silbernitrat versetzt, wobei sich ein rotbrauner Niederschlag abschied. Dieser wurde 8 bis 10 Mal mit Wasser dekantiert, aufs Filter genommen, völlig ausgewaschen, auf Ton getrocknet und analysiert.

0.4886 g Substanz: 0.1094 g MoO_3 und 0.3331 g AgCl.
0.2136 » » 32.5 ccm N (19°, 748 mm).

Ber. für $Ag_3Mo(CN)_8$:	Gefunden:
Mo = 15.29	14.93
Ag = 51.56	51.31
N = 17.86	17.51

Die Verbindung besitzt also eine den Wolframcyaniden $Me_3W(CN)_8$ analoge Zusammensetzung und ist nach ihrer Formel als *ein Derivat 5-wertigen Molybdäns* aufzufassen.

Nach diesem Befund werden also die komplexen *Molybdäncyanide $Me_4Mo(CN)_8$ von Permanganat nicht zu Molybdänsäure, sondern zu 5-wertigen komplexen Cyaniden vom Typus $Me_3Mo(CN)_8$ oxydiert,* was auch völlig mit den bei der Wertigkeitsbestimmung erhaltenen Werten übereinstimmt.

Die obige Silberverbindung ist ein rotbraunes Pulver. An der Luft ist sie ziemlich unbeständig und wird unter Entweichen von Cyanwasserstoff allmählich zersetzt. Schneller vollzieht sich diese Zersetzung im Sonnenlicht. — In Wasser und Säuren ist sie unlöslich. Gegen verdünnte Salpetersäure ist sie auch in der Hitze völlig indifferent; auch von konz. HNO_3 wird sie sehr langsam angegriffen. Von Salzsäure und Chloriden wird sie in

Chlorsilber und das entsprechende molybdäncyanwasserstoffsaure Salz umgesetzt.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten gegen konz. Ammoniak. Wird frisch dargestelltes Silbersalz mit konz. Ammoniak übergossen, so tritt sofort eine lebhafte Gasentwicklung ein, und die Flüssigkeit färbt sich gleichzeitig gelb. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Reduktion mit oder ohne Zersprengung des komplexen Anions $Mo(CN)_8$.

Um die Reaktionen des $Mo(CN)_8'''$-Ions kennen zu lernen, wurde das noch nicht getrocknete Silbersalz im Dunkelzimmer mit einer zur völligen Umsetzung nicht hinreichenden Menge Chlorkalium zerlegt und das ausgeschiedene Chlorsilber abfiltriert. Die so erhaltene Lösung reagiert neutral gegen Lackmus und besitzt eine schwach gelbe Farbe. Im Sonnenlicht werden die Lösungen, wie unten gezeigt werden wird, reduziert; auch im Dunkeln werden sie unter Entwicklung von Cyanwasserstoff allmählich zersetzt, und beim Kochen nehmen sie unter Abscheidung eines weissen Niederschlags einen gelben Farbenton an.

Gegen *Oxydationsmittel* wie Permanganat, Chlor- und Bromwasser sind die Lösungen völlig indifferent. Von *Reduktionsmitteln,* wie H_2S, SO_2, KJ u. a., werden sie dagegen sehr leicht zu 4-wertigen Cyaniden reduziert. — Silbernitrat erzeugt einen rotbraunen und Kuprinitrat einen grünen Niederschlag, der im Sonnenlicht unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und unter Violettfärbung allmählich zersetzt wird. — Merkurinitrat gibt eine hellgelbe Fällung. — Ca-, Ba-, Mg-, Mn- oder Pb-Salze geben keinen Niederschlag.

Es wurde auch versucht, aus der durch Umsetzung des Silbersalzes mit Chlorkalium erhaltenen Lösung die entsprechende Kaliumverbindung zu isolieren, was jedoch an der grossen Unbeständigkeit ihrer Lösung scheiterte. Einengen auf dem Wasserbade sowie Verdunsten über Schwefelsäure waren, wie aus Obigem hervorgeht, ver-

geblich. Auch Versuche, die Substanz mit Alkohol oder Eisessig auszufällen, waren erfolglos.

3. Die Einwirkung des Sonnenlichts auf Lösungen 4- und 5-wertiger Molybdäncyanide.

A. Die Zersetzung von $K_4Mo(CN)_8$ im Sonnenlicht.[1]

Wird eine Lösung von $K_4Mo(CN)_8 . 2$ aq dem Sonnenlicht ausgesetzt, so beginnt bald eine Zersetzung des komplexen Anions $Mo(CN)_8''''$, obwohl dieses gegen chemische Eingriffe sehr beständig ist, so z. B. von konz. Salpetersäure erst nach mehrmaligem Eindampfen völlig zerlegt wird. Diese Zersetzung durch Sonnenlicht findet sowohl in sauren, als auch in neutralen und in alkalischen Lösungen statt, der Reaktionsverlauf sowie die Zersetzungsgeschwindigkeit sind jedoch in diesen drei Fällen etwas verschieden.

Eine *mit H_2SO_4 angesäuerte* Lösung von $K_4Mo(CN)_8$ wird im Sonnenlicht schnell verändert. Ihre anfangs gelbe Farbe geht allmählich in Braun bis Grünbraun über, und bei geringem Gehalt an H_2SO_4 werden tiefgefärbte Hydrolyseprodukte abgeschieden, und die Lösung riecht stark nach Cyanwasserstoff. Ein quantitatives Verfolgen der Reaktion durch Titrierung mit Permanganat war nicht möglich, da der Endpunkt bei der Titration nicht wahrgenommen werden konnte.

Etwas regelmässiger, aber sehr langsam verläuft die *Zersetzung einer neutralen Lösung.* Die gelbe Flüssigkeit bekommt zuerst eine gelbrote Farbe, die dann wieder durch Gelb in Grün und nach längerem Stehen in Blau übergeht. Gleichzeitig wird Cyanwasserstoff entwickelt, aber keine Hydrolyseprodukte werden abgeschieden. Die erhaltene blaue Lösung wurde mit Permanganat titriert:

0.2542 g $K_4Mo(CN)_8 . 2$ aq verbrauchten 9.87 ccm $KMnO_4$ (1 ccm $KMnO_4 = 0.0007061$ g O).

Dies entspricht einem Oxyd $MoO_{2.15}$.

[1] Vgl. S. 49.

Sehr glatt und regelmässig *verläuft die Reaktion in alkalischer Lösung.* Bei geringer Menge von Alkali scheint die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Gehalt an Alkali zu steigen; bei etwas grösserer Alkalimenge scheint sie davon unabhängig zu sein. Die anfangs gelben Lösungen gehen durch Gelbgrün in reines Grün über, nehmen allmählich eine tiefblaue Farbe an und werden dann anscheinend nicht weiter verändert. Nach Ansäuern mit H_2SO_4 können die Lösungen mit Permanganat titriert werden:

0.2536 g $K_4Mo(CN)_8.2$ aq verbrauchten 11.22 ccm $KMnO_4$,

woraus sich für n in MoO_n $n = 2.03$ ergibt. Bei der Titration hatte also 1 Atom Molybdän 1 Atom Sauerstoff aufgenommen, und die *blaue Lösung enthält somit alles Molybdän als* Mo^{IV}. Ferner ist zu bemerken, dass eine so belichtete und mit überschüssigem Permanganat titrierte Lösung beim Stehen im Sonnenlicht nicht wieder entfärbt wird, was dagegen der Fall ist, wenn eine direkt mit Permanganat oxydierte Lösung von $K_4Mo(CN)_8$ dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, wie weiter unten beschrieben werden wird.

Es war nun von Interesse, die bei dieser Reaktion gebildeten Produkte zu isolieren. In dieser Absicht wurden 3 g $K_4Mo(CN)_8$. 2 aq in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 2 g KOH versetzt und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach 2 Stunden hatte die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen, die nach weiteren 4 bis 5 Stunden in Blau übergegangen war. Die Lösung wurde noch drei Stunden stehen gelassen und dann mit festem KOH versetzt, wobei sich ein rotbrauner, kristallinischer Niederschlag abschied. Dieser wurde scharf abgesaugt, in einer CO_2-Atmosphäre auf Ton gepresst, in heissem Wasser gelöst, wieder mit KOH gefällt, mit Alkohol gewaschen und endlich zwischen Fliesspapier getrocknet. Die so dargestellte Substanz kristallisiert in rotvioletten Nadeln, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen. An der Luft werden sie allmählich unter Blaufärbung oxydiert. In diesen wie in sonstigen Eigenschaften ist die Verbindung mit dem von

K. A. Hofmann und v. der Heide[1] dargestellten Molybdäncyanid identisch. — Man hat also in dieser Lichtreaktion eine sehr bequeme Methode, die *Verbindung $K_4Mo(CN)_8$ in $K_4MoO_2(CN)_4$ überzuführen, welche Umwandlung mit chemischen Eingriffen bisher nicht gelungen war.*[2] Behandelt man $K_4MoO_2(CN)_4$ mit einer konz. Cyankaliumlösung, so erhält man wieder das gelbe Cyanid $K_4Mo(CN)_8$.

B. Die Veränderung einer $K_3Mo(CN)_8$-Lösung im Sonnenlicht.[3]

Wird eine mit überschüssigem Permanganat oxydierte Lösung von $K_4Mo(CN)_8$ dem Sonnenlicht ausgesetzt, so verschwindet bald die Permanganatfarbe, die Lösung nimmt unter Zurückbildung des $Mo(CN)_8''''$-Ions wieder eine gelbe Farbe an und reduziert jetzt weitere Mengen Permanganat. Im Dunkeln findet keine solche Veränderung statt, und die Reduktion ist daher der *katalytischen Einwirkung des Tageslichts zuzuschreiben.* Zur Erklärung dieser Erscheinung nahm Rosenheim[4] an, dass sich in den mit Permanganat titrierten Lösungen eine geringe Menge von Manganocyanidionen bildet, die durch das 6-wertige Molybdän zu $[Mn(CN)_6]'''$ oxydiert werden, welche Reaktion vom Tageslicht beschleunigt würde. Das hierbei entstehende 5-wertige Molybdän sollte dann mit den Cyanionen das Komplexion $Mo^V(CN)_8''''$ geben. Abgesehen davon, dass in den mit Permanganat oxydierten Lösungen, die, wie oben dargelegt, Molybdän als komplexes Anion $Mo(CN)_8'''$ enthalten, nach obigen Versuchen (S. 98) keine oder wenigstens nur eine geringe Menge freier Cyanionen vorhanden ist, ist jedenfalls die Anwesenheit von $Mn^{··}$-Ionen für die Selbstreduktion der Lösungen im Sonnenlicht nicht notwendig. Wird nämlich eine durch Umsetzung der Silberverbindung $Ag_3Mo(CN)_8$ mit Chlorkalium erhaltene

---

[1] Z. anorg. Chem. **12**, 285 (1896).
[2] Rosenheim, Z. anorg. Chem. **65**, 176 (1909).
[3] Vgl. S. 80.
[4] Z. anorg. Chem. **65**, 171.

Lösung von $K_3Mo(CN)_8$ dem Tageslicht ausgesetzt, so wird sie unter starker Gelbfärbung und unter Zurückbildung des $Mo(CN)_8^{''''}$-Ions reduziert. Obwohl es ja möglich ist, dass sich die $Mn^{..}$-Ionen an der Reduktion der mit $KMnO_4$ titrierten Lösungen beteiligen, ist doch zu bemerken, dass es wahrscheinlich *die Reduktion* $Mo(CN)_8^{'''} \rightarrow Mo(CN)_8^{''''}$ *und nicht die Oxydation* $Mn^{..} \rightarrow Mn^{...}$ *ist, die vom Tageslicht vorzugsweise katalysiert wird.*